Grundzüge

der

Elektrochemie

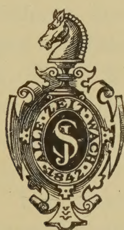
auf experimenteller Basis.

Von

Dr. Robert Lüpke,
Oberlehrer am Dorotheenstädtischen Realgymnasium und Docent an der Kaiserlichen Post- und Telegraphenschule zu Berlin.

Vierte, mit der dritten gleichlautende Auflage.

Mit 77 in den Text gedruckten Figuren und 28 Tabellen.



Berlin.
Verlag von Julius Springer.
1903.

Druck von Oscar Brandstetter in Leipzig.

Vorwort zur ersten Auflage.

Die mit regem Eifer betriebenen Forschungen der physikalischen Chemie haben in den letzten zwei Jahrzehnten zu Resultaten geführt, mittels deren eine große Reihe der bisher offnen Fragen der exakten Naturwissenschaften gelöst ist. Unter anderem ist ein tieferer Einblick in das Wesen der Lösungen gewonnen, nachdem die Gültigkeit der AVOGADROschen Regel, die bis dahin nur auf die Gase Anwendung fand, von VAN'T HOFF auch für die Körper im gelösten Zustand dargetan worden war. Ganz besonders ist dieses Ergebnis der Elektrochemie zu gute gekommen, wenn es auch auf den ersten Blick mit ihr nicht in Beziehung zu stehen scheint. Man darf heutzutage behaupten, daß die Leitung des galvanischen Stromes in Elektrolyten, wie auch die Entstehung desselben in den VOLTAschen Ketten, über deren Natur man ein Jahrhundert lang im Zweifel war, völlig klargestellt ist.

Die Lehren der Elektrochemie sind in den Fachzeitschriften und den Lehrbüchern der physikalischen Chemie von OSTWALD und von NERNST ausführlich dargelegt. Trotzdem habe ich es unternommen, dieses Büchlein zu schreiben, da ich es für zeitgemäß hielt, in gedrängter Form jene Neuerungen zusammenzustellen und so demjenigen einen kurzen Überblick zu geben, der nicht in der Lage ist, die ausgedehnte Fachliteratur eingehend zu studieren. Um aber dem Leser, von welchem nur die Kenntnis der Grundbegriffe der Physik und Chemie vorausgesetzt wird, die an sich schwierigen Theorien leichter verständlich zu machen, sind die betreffenden Gesetze direkt durch den Versuch abgeleitet. In ganz wenigen Fällen sind zur weiteren Bestätigung mathematische Erörterungen eingeschaltet.

Die Versuche, deren Darstellung einen wesentlichen Teil dieser Broschüre bildet, sind mit den denkbar einfachsten

Mitteln[1]) ausgeführt. Sie lassen sämtlich den Vorgang, um den es sich handelt, deutlich erkennen. Ferner aber sind sie so angeordnet, daß das Endresultat in möglichst kurzer Zeit eintritt. Daher mögen sie namentlich auch für den Unterricht brauchbar erscheinen, sowie endlich für die physikalischen und chemischen Übungen mannigfachen Stoff bieten. Freilich darf man von denjenigen Versuchen, bei denen es auf Messungen ankommt, keine allzu sicheren Ergebnisse erwarten, denn zu exakteren Zahlenresultaten sind feinere Instrumente erforderlich, welche nur in den wissenschaftlichen Laboratorien zur Verfügung stehen, zu Demonstrationszwecken aber in der Regel nicht geeignet sind.

Obgleich der Hauptsache nach die rein wissenschaftliche Seite der Elektrochemie behandelt wird, so ist doch auch die Praxis nicht ganz unberücksichtigt geblieben. An geeigneter Stelle wird auf die technischen elektrochemischen Arbeiten, insbesondere auf das jetzt so wichtige Gebiet der Elektrometallurgie, hingewiesen.

Berlin, den 1. Mai 1895.

Robert Lüpke.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Einige Monate nach dem Erscheinen meiner „Grundzüge der wissenschaftlichen Elektrochemie auf experimenteller Basis“ machte sich die Notwendigkeit einer neuen Auflage geltend. In diesem Erfolg darf ich den Beweis sehen, daß eine kurzgefaßte Darstellung der wichtigsten Kapitel der Elektrochemie ein Bedürfnis gewesen ist, sowie daß die Methodik des Buches, in welchem zur Ableitung der Gesetze und zur Erläuterung der Theorien auf das Experiment das Hauptgewicht gelegt ist, Anklang gefunden hat. Zwar sind im Laufe eines Jahres mehrere Werke über Elektrochemie, wie die von OSTWALD, JAHN, LE BLANC und AHRENS, erschienen, denen meine „Grund-

---

[1]) Einen großen Teil der Apparate kann man selbst anfertigen. Die übrigen sind vom Glasbläser MAX STUHL, Berlin N., Philippstraße 22, hergestellt und zu mäßigen Preisen von demselben zu beziehen.

züge“ von wissenschaftlichem Standpunkt aus weit nachstehen. Dennoch hoffe ich, daß diejenigen Leser, die sich über Elektrochemie vorläufig orientieren wollen, ehe sie an das Studium jener ausführlicheren Werke herantreten, die vorliegende zweite Auflage mit Wohlwollen aufnehmen werden.

Soweit es mir die Zeit erlaubte, habe ich die erste Auflage in einigen Punkten ergänzt und erweitert. Insbesondere ist die Energetik der galvanischen Elemente neu bearbeitet, und ferner ist das technische Gebiet der Elektrochemie mehr berücksichtigt, insofern die Prinzipien derjenigen Verfahren, die in die Praxis Eingang gefunden haben, am geeigneten Platze erörtert sind. Auch ein Sachregister ist beigefügt.

Für freundliche Ratschläge bin ich Herrn Dr. Paul Beck in Billwärder bei Hamburg aufrichtigen Dank schuldig. Desgleichen danke ich dem Herrn Verleger für die gute Ausstattung, die er dem Buche wiederum hat zu teil werden lassen.

Berlin, den 18. April 1896.

Robert Lüpke.

Vorwort zur dritten Auflage.

Die dritte Auflage dieses „Grundrisses der Elektrochemie“, welche, wie die früheren, nur als Vorstufe für das Studium der elektrochemischen Erscheinungen gelten soll, ist in fast allen Kapiteln umgearbeitet und vervollständigt. Einerseits ist den Wünschen verschiedener Fachgenossen Rechnung getragen, insofern die in Betracht kommenden Grundbegriffe der Elektrizitätslehre näher erörtert, und die Meßmethoden, wenigstens dem Prinzip nach, auseinandergesetzt wurden. Andrerseits sind die bedeutendsten Fortschritte, welche die Literatur der Elektrochemie aufweist, berücksichtigt, und zwar wurden namentlich die schwierigeren Kapitel der Polarisation und der Reaktionen und Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen genauer behandelt, sowie auch die wichtigsten Neuerungen der chemischen Industrie der Salze und Metalle an passender Stelle erläutert. Immer aber wurde dem Charakter dieses

„Grundrisses“ gemäß auf solche Experimente Gewicht gelegt, welche mir geeignet schienen, das Wesen der Erscheinungen und der Gesetze derselben verständlich zu machen. Die Technik der in den früheren Auflagen angeführten Experimente ist vielfach verbessert. Die Anzahl der Tabellen ist um einige vermehrt, doch ist ihr Umfang möglichst beschränkt. Der besseren Übersicht wegen sind die Kapitel in einzelne Paragraphen eingeteilt; ferner ist ein Autorenregister aufgestellt, und das Sachregister ist ausführlicher bearbeitet, so daß sich der Leser in dem nach den Grundsätzen der Didaktik geordneten Stoff leicht wird zurechtfinden können.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Dr. Hanauer in Hannover, der die Freundlichkeit hatte, mich auf verschiedene Mängel der zweiten Auflage hinzuweisen, ferner Herrn Professor Böttger in Berlin, der mich mit anerkennenswerter Bereitwilligkeit beim Lesen der Korrekturen unterstützte, sowie dem Herrn Verleger für die gute Ausstattung des Buches an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Berlin, den 10. Januar 1899.

Robert Lüpke.

Vorwort zur vierten Auflage.

Die vierte Auflage dieser „Grundzüge der Elektrochemie“ ist ein fast unveränderter Abdruck der dritten Auflage, da für eine neue Bearbeitung der letzteren noch kein Bedürfnis vorliegt.

Berlin, den 6. Dezember 1902.

Robert Lüpke.

Inhaltsverzeichnis.

II. Abschnitt.

III. Abschnitt.

Einleitung.

Es sind bereits hundert Jahre verflossen, seitdem die Voltasche Säule bekannt wurde. Dieser einfache Aufbau aus Kupferplatten, Zinkplatten und angefeuchteten Tuchscheiben ist der Ausgangspunkt für alle die mannigfachen Apparate geworden, in denen durch Kombination von Leitern erster und zweiter Ordnung der galvanische Strom erzeugt wird. Aber so lange auch die Voltaschen Ketten in Gebrauch sind, so war man doch über die Theorie derselben noch bis in die jüngste Zeit im unklaren. Denn die bisherigen Theorien, die Kontakttheorie wie die chemische Theorie, sind nicht geeignet gewesen, die Entstehung des galvanischen Stromes in jenen Ketten befriedigend zu erklären.

Erst im Jahre 1889 ist es Nernst (in Göttingen) gelungen, durch seine osmotische Theorie den Mechanismus der Strombildung anschaulich darzustellen.

Die Nernstsche Theorie baut sich auf breiter, fester Grundlage auf. Sie setzt einige andere, ebenfalls der Neuzeit angehörige Theorien voraus, die den wesentlichsten Inhalt der physikalischen Chemie umfassen. Insbesondere kommt die Helmholtzsche Theorie der Stromleitung in Elektrolyten, die Arrheniussche Theorie der elektrolytischen Dissoziation der Ionen und die van't Hoffsche Theorie der Lösungen in Betracht.

Alle diese Theorien haben jetzt allgemein die ihnen gebührende Anerkennung gefunden, nicht allein, weil sie durch

den Versuch genügend gestützt werden, sondern auch, weil sie eine große Anzahl bisher rätselhafter Erscheinungen der Physik und Chemie mit Sicherheit erklärt und harmonisch miteinander verknüpft haben. Außerdem haben sie erfolgreich auch die diesen Wissenschaften verwandten Gebiete beeinflußt. Ganz bedeutende Fortschritte hat endlich die chemische Technologie durch sie zu verzeichnen. Eine Reihe neuer industrieller Anlagen ist entstanden, in denen der elektrische Strom schneller und rationeller arbeitet als die alten Methoden und bis jetzt mancherlei Produkte geliefert hat, an deren technische Gewinnung früher nicht gedacht werden konnte.

In dem ersten Abschnitte dieses Buches ist die Rede von der HELMHOLTZschen Theorie der Stromleitung in Elektrolyten und der ARRHENIUSschen Theorie der elektrolytischen Dissoziation der Ionen, der zweite bezieht sich auf die VAN'T HOFFsche Theorie der Lösungen, während im dritten die NERNSTsche Theorie der Strombildung behandelt werden soll.

I. Abschnitt.

Die neuere Theorie der Elektrolyse.

Unter Elektrolyse versteht man die chemischen Vorgänge, welche eintreten, wenn der elektrische Strom einen Leiter zweiter Ordnung passiert. Letzterer ist stets eine chemische Verbindung im gelösten oder geschmolzenen Zustand und wird Elektrolyt (*λύω*, ich löse) genannt. Die Leiter erster Ordnung, nämlich die Metalle sowie Kohle und einige Superoxyde, welche in Gestalt von Drähten, Blechen oder Prismen den elektrischen Strom durch die elektrolytische Zelle führen, wenn an ihnen eine gewisse Potentialdifferenz unterhalten wird, heißen Elektroden (*ὁδόω*, ich leite), und zwar die eine Anode, die andere Kathode (*ἡ ἄνοδος*, der Aufgang, *ἡ κάθοδος*, der Weg hinab). Diesen beiden Bezeichnungen liegt die Annahme zu Grunde, daß der Erdmagnetismus von elektrischen Strömen herrühre, welche die Erde parallel den Breitengraden in der Richtung von Osten nach Westen, also von Sonnenaufgang nach Sonnenuntergang umkreisen sollen. Infolge der Potentialdifferenz, welche der elektrolysierende Strom an den Elektroden hervorbringt, tritt eine Bewegung von Massenteilchen im Elektrolyten ein. Gewisse Bestandteile desselben wenden sich zur Kathode, und die Restbestandteile zur Anode. Diese in den bezeichneten Bahnen wandernden Massenteilchen, deren Summe eine Molekel der elektrolytischen Substanz bildete, heißen Ionen (besser Ionten) (*ἰών*, Genitiv *ἰόντος*, gehend), Anionen diejenigen, die zur Anode,

Kationen diejenigen, die zur Kathode wandern. An den Elektroden aber erfolgen chemische Veränderungen, deren Gesamtheit den Vorgang der Elektrolyse ausmacht.

---

1. Kapitel.

Die Erscheinungen der Elektrolyse.

In diesem Kapitel wird eine Reihe elektrolytischer Vorgänge behandelt, welche zeigen sollen, wie mannigfach das Resultat der Elektrolyse je nach der Natur des Elektrolyten und der Elektroden sowie der Stärke des angewendeten Stromes sein kann. Indem mit einfacheren Fällen begonnen und allmählich zu verwickelteren übergegangen wird, ergibt sich eine bestimmtere Form des Begriffs des Elektrolyten. Die Auswahl der Beispiele ist aber nicht allein mit Rücksicht auf theoretische Erörterungen getroffen, sondern es ist wesentlich auch auf solche Vorgänge Bedacht genommen, welche wichtige Gebiete der praktischen Elektrochemie erläutern.

§ 1. Elektrolyse geschmolzener Elektrolyte.

Am einfachsten gestaltet sich das Resultat der Elektrolyse geschmolzener binärer Verbindungen, weil hier die beiden Ionen an den Elektroden direkt abgeschieden werden.

Die zuerst von Bunsen ausgeführte Elektrolyse des Magnesiumchlorids hat v. Gorup-Besanez[1]) durch den bekannten Vorlesungsversuch mittels der Tonpfeife demonstriert. Als Elektrolyt ist das in Platingefäßen leicht schmelzbare Kalium-Magnesiumchlorid zu verwenden. Man erhält es im geschmolzenen Zustand, wenn man eine Lösung von 20 g kristallisierten Magnesiumchlorids und 7,5 g Kaliumchlorid unter Zusatz von 3 g Ammoniumchlorid in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und die Salzmasse

---

[1]) v. Gorup-Besanez, Anorganische Chemie 1871, S. 517.

sodann über der Gebläseflamme schnell erhitzt. Die erhaltene Schmelze gieße man in den Kopf einer in einem Stativ befestigten, vorher stark angewärmten Pfeife *P* aus rotem Ton[1]) (Fig. 1) und schließe den Strom von 6 bis 10 hintereinander geschalteten Akkumulatoren mittels einer als Kathode dienenden, durch den geraden Stiel der Pfeife gesteckten Stricknadel *k* und eines in den Kopf eingesenkten Kohlestabes *a* als Anode. Die Masse wird fast ganz durch die Stromwärme in Fluß erhalten, doch ist es besser, dem Pfeifenkopf noch eine kleinere Flamme unterzuschieben und dieselbe so zu regulieren, daß die Schmelze nicht erstarrt. Die Masse des Tones ist dicht genug, um die Entstehung von Magnesiumoxychlorid, welche durch die heißen Flammengase herbeigeführt werden könnte und nach F. Oettel das Zusammenfließen der Magnesiumkügelchen erschweren würde, zu verhindern. Am Kohlestab entwickelt sich Chlor, welches durch einen angefeuchteten Streifen von Jodkaliumstärkekleisterpapier leicht nachgewiesen werden kann. Am Eisendraht wird metalisches Magnesium frei. Aber letzteres verbrennt teilweise an der Oberfläche der Schmelze, die allmählich ins Schäumen kommt, und nach dem Erkalten zeigt sich das Metall in der Masse meistens so fein verteilt, daß sein Silberglanz nicht zu beobachten ist. Beiden Übelständen hilft man dadurch ab, daß man sogleich nach dem Stromschluß

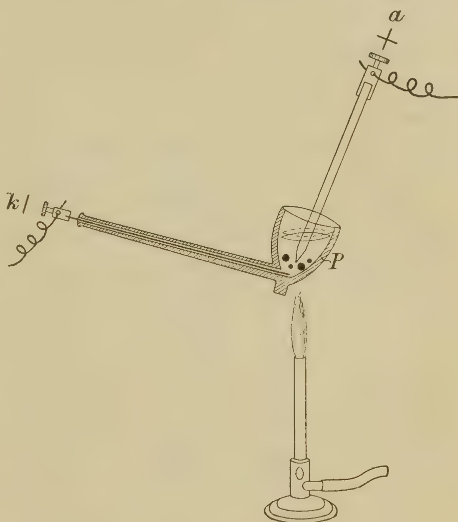


Fig. 1.

[1]) Zu beziehen von Gundlach, Berlin, W., Mauerstr. 90. 1 Dtzd. 1 M.

den geschmolzenen Elektrolyten mit einer dicken Schicht ausgeglühten Holzkohlenpulvers bedeckt. Hierdurch wird das Schäumen verhindert, und nach kaum 20 Minuten des Stromdurchgangs sieht man beim Zerschlagen der erkalteten Masse eine größere Zahl glänzender Magnesiumkügelchen, die 1 bis 2, zuweilen sogar 5 mm dick sind. Dieselben lassen sich in einer Reibschale durch Abschlämmen mit Alkohol leicht isolieren und brennen, wenn sie einzeln in einer Eisendrahtschlinge mittels einer Flamme entzündet werden, mit blendendem Licht 15 bis 30 Sekunden lang. Will man sämtliche Metallkügelchen zu einem Regulus vereinigen, so erhitze man nach Unterbrechung des Stromes das Tongefäß mit starker Flamme etwa 10 Minuten lang, nachdem man, wie F. Oettel empfiehlt, eine kleine Messerspitze Flußspatpulver mittels eines Kohlestabes in die Schmelze eingerührt hat.[1])

Auch das Aluminium ist nach derselben Versuchsanordnung in Form glänzender Kügelchen, die durch Eintragen in geschmolzenes Kochsalz zu einem Ganzen vereinigt werden können, darstellbar. Sie zeigen die Reaktion auf Aluminium, wenn man sie in Salzsäure löst, reines Kaliumhydroxyd im Überschuß zusetzt und das Aluminiumhydroxyd mit Salmiaklösung fällt. Nur macht es einige Mühe, den schon 1854 von Bunsen benutzten und zu diesem Vorlesungsversuch geeigneten Elektrolyten, nämlich wasserfreies Kalium-Aluminiumchlorid, zu gewinnen.

Man bereite zunächst wasserfreies Aluminiumchlorid, indem man getrocknetes Chlorwasserstoffgas über stark erhitztes Aluminium leitet. Einen 4 bis 6 Stunden anhaltenden, regulierbaren Strom von Chlorwasserstoffgas erzeugt man, wenn man in die rohe Salzsäure des Kolbens K[2]) (Fig. 2) mittels des Hahntrichters H konzentrierte Schwefelsäure eintröpfeln läßt. Das in zwei Waschflaschen F_1 und F_2 mittels Schwefelsäure gut getrocknete Gas wird auf den Boden einer tubulierten, $^1/_2$ Liter fassenden Vorlage geleitet, die mit 5 bis 10 g

---

[1]) Zur Darstellung größerer Mengen von Magnesium muß man sich eines elektrischen Ofens bedienen, s. Borchers, Elektrometallurgie 1891.

[2]) Noch vorteilhafter ist es, die rohe Salzsäure durch Stücke kompakten Salmiaks zu ersetzen.

zerschnittenen Aluminiumblechs gefüllt ist und mit einem großen Brenner erhitzt wird. Nach einiger Zeit setzt sich in dem weiten Halse *h* der Vorlage das Aluminiumchlorid als weißes Sublimat ab, und nach 2 bis 3 Stunden hat sich eine dicke Kruste des Salzes gebildet, die mit einem Messer loszubrechen ist. Dieses Aluminiumchlorid ist stark hygroskopisch. Es muß daher sogleich in das beständigere Doppelsalz übergeführt werden. Hierzu ist nur erforderlich, in einem Platintiegel 2 Teile Kaliumchlorid zu schmelzen, 1 Teil Alu-

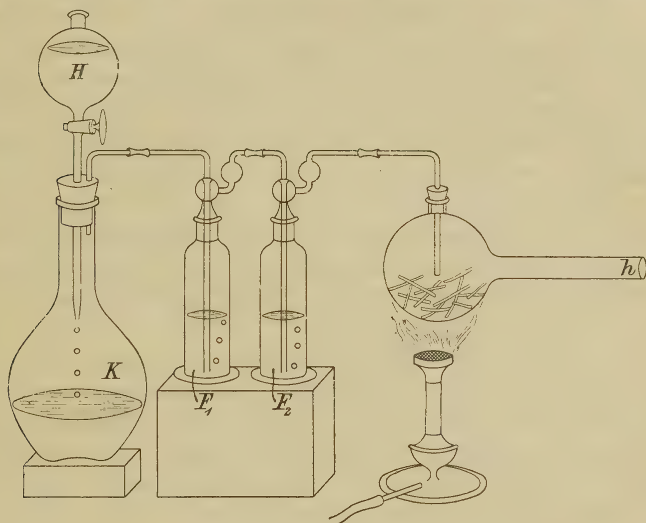


Fig. 2.

miniumchlorid portionsweise unter Umrühren in die Schmelze einzutragen und sodann letztere auf einen trockenen Porzellanscherben auszugießen. Das Doppelsalz läßt sich in gut verschlossener Büchse aufbewahren.

Der Versuch der Elektrolyse des Kalium-Aluminiumchlorids entspricht im Prinzip dem technischen Verfahren der Aluminiumgewinnung auf elektrolytischem Wege nach dem Héroult-Prozeß.

Der Unterschied besteht wesentlich nur darin, daß in der Fabrik als Elektrolyt das aus dem Beauxit rein dargestellte, in geschmolzenen und als Flußmittel dienenden Kryolith eingetragene Aluminiumoxyd der Elektrolyse mittels

starker Ströme im elektrischen Ofen unterworfen und in dem Maße, als sich Aluminium abscheidet, durch neues Oxyd ersetzt wird. Die nach diesem Verfahren in Neuhausen am Rheinfall arbeitende Fabrik liefert jetzt 1 kg Aluminium für 3 M., während es zur Zeit der Entdeckung durch WÖHLER, der es im Jahre 1827 auf chemischem Wege durch Reduktion des Chlorides mittels metallischen Kaliums erhielt, etwa 17 000 M. pro kg gekostet haben würde.

Weit leichter als die Magnesium- und Aluminiumverbindungen ist das geschmolzene Bleichlorid durch den Strom zu zerlegen und daher, wenn auch ein technisches Verfahren hierdurch nicht erläutert wird, für Demonstrationsversuche am besten geeignet. Dasselbe muß, da es in der Hitze etwas flüchtig ist, unter einem Abzug in einem Porzellantiegel geschmolzen werden, ehe es in die Tonpfeife gebracht wird. Schon zehn Minuten nach der Einwirkung eines Stromes von 5 Akkumulatoren hat sich ein genügend großer Bleiregulus gebildet. Man gießt ihn in eine Tonschale aus und legt die metallische Fläche mittels einer Feile bloß.

Die Elektrolyse des Kaliumhydroxyds wurde schon im Jahre 1807 von DAVY ausgeführt, ein Ereignis von außerordentlicher Bedeutung. Er entdeckte auf diesem Wege in den feuerbeständigen, bis dahin als unzerlegbar geltenden Alkalien die diesen zu Grunde liegenden Metalle. Sein Versuch läßt sich mit geringer Abänderung in folgender Weise wiederholen. In eine Platinschale gießt man soviel Quecksilber, bis der Boden derselben bedeckt ist, legt einige Stangen Kaliumhydroxyd darauf, bringt dieses durch Erhitzen der Schale mittels einer kleinen Flamme zum Schmelzen und schließt den Strom von etwa 5 Akkumulatoren an, indem man die Schale zur Kathode und ein in den Elektrolyten eingesenktes Platinblech zur Anode macht. $2\,KOH$ ergeben $2\,K + H_2O + O$. Das Kalium legiert sich mit dem Quecksilber, der Sauerstoff entweicht am Platinblech. Nach etwa $^1/_2$ Stunde gießt man das noch flüssige Amalgam in Reagensgläser und läßt es darin erstarren. Der Kaliumgehalt dieses Amalgams ist leicht nachzuweisen, wenn man dasselbe in einer kleinen Gasentbindungsflasche mit verdünnter Schwefelsäure

übergießt. Von dem sich entwickelnden Wasserstoff kann in kurzer Zeit etwa $^1/_2$ Liter aufgefangen werden.

Es sei darauf hingewiesen, daß die Elektrolyse geschmolzener Alkaliverbindungen jetzt auch praktisch betrieben wird. Namentlich ist das Verfahren von Grabau[1]) zu erwähnen, nach welchem aus geschmolzenem Chlornatrium, dem zweckmäßigerweise noch die Chloride von Kalium und Strontium in gewissen Mengen zuzufügen sind, Natriummetall in Form von Dampf gewonnen wird, der sich in Vorlagen kondensiert.

Von den bisher erörterten, rein elektrolytischen Vorgängen sind diejenigen Fälle zu unterscheiden, bei denen starke elektrische Ströme wahrscheinlich nur als Wärmequellen wirken, und zwar entweder dadurch, daß sie einen Lichtbogen erzeugen, der die Reaktion der betreffenden Massen erwirkt, oder dadurch, daß sie einen in den Stromkreis eingeschalteten Kohlewiderstand durch die Joule-Wärme auf eine sehr hohe Temperatur erhitzen, welche sich auf die in der Umgebung befindliche Masse überträgt. In dieser Weise ist es möglich geworden, Temperaturgrade zu erzielen, die auf chemischem Wege bisher unerreichbar waren, und mit Hilfe derselben schwer schmelzbare Oxyde durch Kohle zu reduzieren. Auf dieses Gebiet der Technik, um welches sich besonders Moissan große Verdienste erworben hat, kann hier, obwohl es in fortschreitender Entwicklung begriffen ist, nicht näher eingegangen werden, da seine Zugehörigkeit zur reinen Elektrochemie zweifelhaft ist. Als wesentlichstes Ergebnis sei die Darstellung der Metalle Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran, Vanadium und Mangan, sowie der Karbide des Calciums und Siliciums (Calciumkarbid und Carborundum) hervorgehoben. Wenn elektrische Öfen zur Verfügung stehen, so lassen sich entsprechende Versuche, wie die Darstellung des Calciumkarbides, auch in Vorlesungen vorführen. Leichter noch ist es, die Einwirkung des Lichtbogens auf das Wasser zu zeigen, die allem Anschein nach auch nur eine rein thermische ist. Oberhalb eines 6 bis 8 Liter Wasser enthaltenden Gefäßes (Fig. 3) sind zwei rechtwinklig gebogene Kupferblechschienen

---

[1]) Chem. Centralb. S. 96. 1891.

angebracht, von denen die mit dem positiven Pol zu verbindende einen 2 cm dicken Kohlestab, die andere an den negativen Pol anzuschließende einen dünneren Kohlestab eng umfaßt. Eine mit einem Hahn versehene, 500 cm^3 Wasser enthaltende Glocke ist dicht über den Elektroden befestigt. Werden die Kohlestäbe kurze Zeit bis zur Berührung genähert und dann auf wenige Millimeter voneinander entfernt, so erzeugt der von 30 bis 40 Akkumulatoren gelieferte Strom einen Lichtbogen, von welchem beständig Gasblasen aufsteigen, die in 2 bis 3 Minuten die Glocke füllen. Nach Unterbrechung des Stromes und Entfernung der Elektroden wird die Glocke in das Gefäß bis zum Hahn eingesenkt. Beim Öffnen des letzteren strömt ein brennbares Gas aus, welches, wie das durch Überleiten von Wasserdampf über weißglühende Kohle technisch gewonnene Wassergas, aus einem Gemenge von Wasserstoff und Kohlenoxyd besteht.

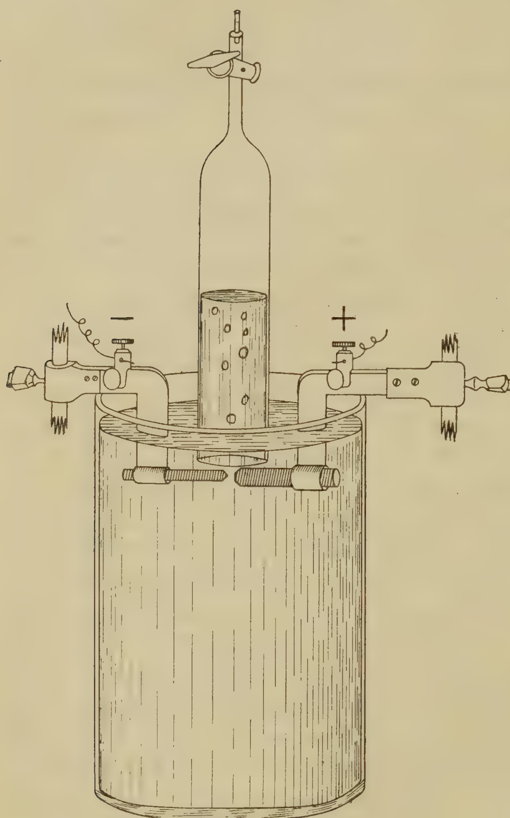


Fig. 3.

Es bildet sich nach der Gleichung



$$H_2O + C = H_2 + CO.$$

Der Kohlenstoff, der sich mit dem durch Zerlegung der Wassermolekel frei werdenden Sauerstoff zu Kohlenoxyd verbindet, wird den Elektroden entnommen.

§ 2. Elektrolyse konzentrierter Lösungen der Chloride bei unlöslicher Anode.

Die elektrolytische Abscheidung der Metalle aus den Alkalien und Erden setzt die Abwesenheit des Wassers voraus, da letzteres auf die freien Metalle chemisch einwirkt. Dagegen hat das Wasser auf die Elektrolyse wässeriger Lösungen der Chloride der Schwermetalle, falls sie konzentriert genug sind, keinen Einfluß; an der Kathode werden die Metalle, an einer indifferenten Anode das Chlor entbunden. Die Lösung von Zinkchlorid bietet hierfür ein geeignetes Beispiel. Ein mit einer Kugel und zwei Platinelektroden versehenes **U**-Rohr (Fig. 4), dessen Schenkel die Größe gewöhnlicher Reagensgläser haben, wird mit einer aus 100 g Wasser und 60 g Zinkchlorid bestehenden Lösung gefüllt. Durch einen Strom von 10 Akkumulatoren wird in 20 Minuten an der Kathode so viel Zink in zierlichen, dendritischen Kristallen ausgeschieden, daß die Kugel damit erfüllt ist, während ein in den Anodenschenkel eingeschobenes Lackmuspapier *l* vom Chlor sehr bald gebleicht wird.

Auch die Elektrolyse der Salzsäure, die bekanntlich zur Ableitung der chemischen Grundbegriffe von Wichtigkeit ist, ist hier zu erörtern. Sie gelingt am sichersten, wenn man sich einer Hofmannschen **U**-Röhre von der Form der Fig. 5 bedient. Die 6 mm dicken Graphitstäbe[1]) *A* und *K* sind mit Glasröhren *r* umgeben, welche bis zum horizontalen Verbindungsstück der Schenkelröhren hinaufreichen, und mittels dicht schließender Gummistopfen befestigt. Über die herausragenden Enden der Stäbe sind Messinghülsen geschoben. Sie ver-

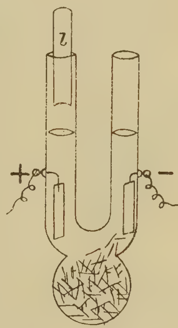


Fig. 4.

[1]) Zu haben bei Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin N., Rosenthalerstr. 20.

mitteln einen sicheren Kontakt mit dem Graphit und dienen zum Anschluß der Poldrähte. Der Apparat wird mit 6 n-Salzsäure [6 (1 + 35,5) = 219 g HCl in 1 l] gefüllt. Man stellt dieselbe kurz vor dem Versuch dadurch her, daß man 200 g der käuflichen reinen rauchenden Salzsäure (spez. Gew. 1,185, 36 %, HCl) mit 128 cm^3 Wasser mischt. Die hierdurch eintretende, sich auf etwa 20° belaufende Temperatursteigerung begünstigt den Versuch. Man läßt den Strom von 5 Akkumulatoren 50 Minuten bei geöffneten Hähnen h_1 und h_2 einwirken (0,6 Amp.). Der Elektrolyt hat sich dann im Anodenschenkel hinreichend mit Chlor gesättigt, und man bekommt, wenn man die Hähne h_1 und h_2 schließt und den Hahn h_3 öffnet, wodurch der Druck in den Schenkelröhren negativ wird, auf 50 cm^3 Wasserstoff genau 50 cm^3 Chlor.



Fig. 5.

Die Graphitelektroden sind dicht genug, um ein Durchsickern des Elektrolyten zu verhindern, und werden vom Chlor kaum angegriffen, während Kohleelektroden reichlich Chlor absorbieren, welches aus dem Wasser Sauerstoff austreibt, der seinerseits die Kohle oxydiert. Platinelektroden halten jene Konzentration der Säure nicht aus. Ist die Salzsäure zu sehr verdünnt, so treten bei obigem Versuch kompliziertere Vorgänge ein. Denn der Elektrolyt absorbiert größere Mengen Chlor, und es bleibt das Chlorvolumen hinter dem des Wasserstoffs auch deshalb erheblich zurück, weil das Chlor auf das Wasser reagiert und nach Haber und Grinberg[1]) Chlorsäure und Überchlorsäure ($HClO_3$ und $HClO_4$) bildet. Dem für die Elektrolyse der Salzsäure früher allgemein gebrauchten Elektrolyten, der aus einer konzentrierten, mit Salzsäure vermischten Koch-

[1]) Zeitschr. für anorg. Chem. 26, 198—228. 1898.

salzlösung bestand, ist die reine Chlorwasserstofflösung vorzuziehen, da sich das Chlornatrium auch an der Elektrolyse beteiligt und zu sekundären Vorgängen Veranlassung gibt, die einen Chlorverbrauch zur Folge haben (Näheres s. Kap. I, § 6).

§ 3. Elektrolyse von Salzlösungen bei löslicher Anode.

Besteht die Anode aus dem in dem Salz des Elektrolyten enthaltenen Metall selbst, so wird letzteres durch die Anionen in dem Maße gelöst, als die Metallionen an der Kathode frei werden. Sonstige Vorgänge finden an der Anode im allgemeinen nicht statt, falls die Stärke des Stromes einen gewissen Grad nicht überschreitet.

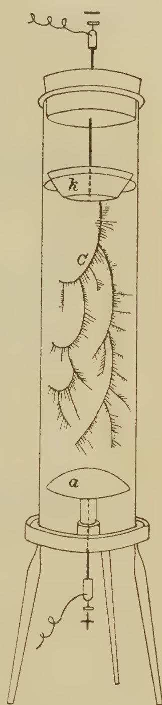


Fig. 6.

Die Metallausscheidung an der Kathode gewährt einen prächtigen Anblick, wenn man eine wäßrige Lösung von Zinnchlorür unter folgenden Bedingungen elektrolysiert. Als Zersetzungsgefäß dient der 1,5 bis 2 Liter fassende, auf einen Dreifuß gestellte Zylinder *C* (Fig. 6), von der Form, wie er als Kühlgefäß bei der Mitscherlichschen Phosphorprobe verwendet wird. Im Bodenloch desselben befindet sich ein Kork, durch welchen der kupferne Zuleitungsdraht der gegossenen, 7 cm breiten Zinnanode *a* befestigt ist. Mittels eines die obere Öffnung des Zylinders schließenden Deckels ist etwa 20 cm von der Anode entfernt die Kathode *k* angebracht, nämlich eine Kupferschale mit flachem Boden und angelötetem Zuleitungsdraht. Zur Herstellung des Elektrolyten werden 65 g reine Zinnfolie unter Erwärmen in Salzsäure gelöst. Nachdem der Säureüberschuß möglichst vollständig abgedampft ist, wird die Lösung auf 1,5 Liter mit Wasser verdünnt. Die Stärke des zuzuführenden Stromes ist so zu regulieren, daß an *k* kein Wasserstoff auftritt. Nach Schluß des Stromes scheidet sich das Zinn in Form metallisch glänzender Streifen

aus, welche vom Boden der Schale *k* zusehends in die Flüssigkeit hinabwachsen. Die Fig. 6 zeigt, wie sich nach etwa 20 Minuten ein solcher Streifen gestaltet. Rechtwinklig zweigen sich nämlich von dem primären Streifen Äste ab. Sie sind anfangs beiderseits gleich groß. Bald aber herrscht die Zweigbildung auf der einen Seite vor, und während sowohl der Stammstreifen als seine Zweige an Länge zunehmen, treten regelmäßig neue Zweige zwischen den schon vorhandenen hervor. Unterdessen wiederholt sich die Verzweigung an den Zweigen erster Ordnung. Einer derselben aber übertrifft an Größe bedeutend die andern und tritt schließlich, während sich das Wachstum der sich konvex nach unten krümmenden Stammspitze nach und nach verringert, in die Richtung des Stammes, um das Spiel von neuem zu beginnen. So wächst das Gebilde einer bestimmten Ordnung gemäß weiter abwärts, bis kurz vor der Anode infolge der Schwere seiner Äste der primäre Stamm an der Wurzel zerreißt, und das Ganze herabfällt. In gleicher Weise ergeht es hier und da auch seinen Altersgenossen. Inzwischen aber sind neue Stämme entstanden und füllen bereits mit ihren glänzenden Verästelungen das obere Drittel des Zylinders aus.

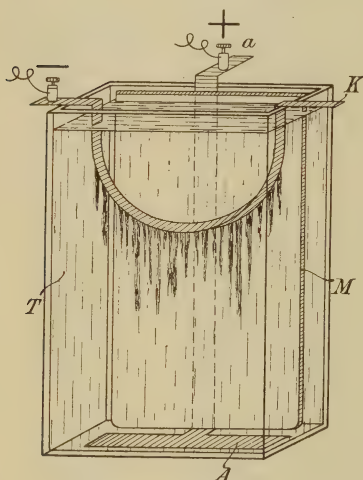


Fig. 7.

Auch die Elektrolyse der Bleisalzlösungen ergibt eine baumartige Metallausscheidung. Auf den Boden eines $1^1/_2$ l fassenden vierkantigen Troges *T* (Fig. 7) lege man als Anode eine Bleiplatte *A*, die mit dem an der Wand des Troges anliegenden und mit einem isolierenden Überzug versehenen Bleistreifen *a* verbunden ist. Als Kathode dient der halbkreisförmig gebogene Bleistreifen *K*. Seine Enden ruhen auf dem Rand des Troges. Hinter ihm ist die Milchglasplatte *M*

angebracht, die ihn von dem Bleistreifen *a* trennt. Der Elektrolyt besteht aus 1000 g Wasser, 400 g Bleiacetat und 100 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,16). Sogleich nach dem Anschluß von 5 bis 10 Akkumulatoren treten vor der Milchglasplatte an der Kathode zahlreiche glänzende bandförmige Bleimassen auf, die nach unten wachsen.

Wird ein mäßig starker Strom durch eine konzentrierte

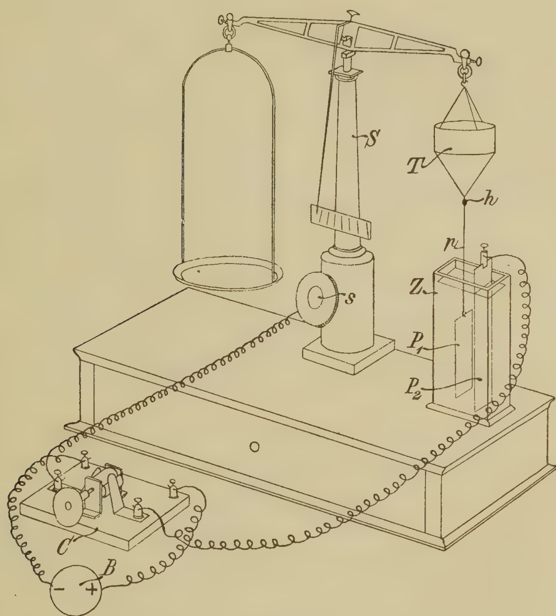


Fig. 8.

Kupfersulfatlösung zwischen Kupferelektroden geleitet, so wird die Kathode, so weit sie eintaucht, sehr bald mit einer mattroten Kupferschicht bedeckt, während die Anode an Masse abnimmt, da hier jedes SO_4-ion ein Kupferatom löst. Der Erfolg besteht also nur darin, daß der Strom das Kupfer von der Anode nach der Kathode überführt.

Die Tatsache, daß das Gewicht der Kupferplatte zu- oder abnimmt, je nachdem die Platte Kathode oder Anode ist,

läßt sich nachweisen, wenn man nach LANGLEY[1]) die betreffende Kupferelektrode an dem einen Ende des Wagebalkens einer Wage so befestigt, daß sie den Schwingungen der letzteren ungehindert folgen kann. Fig. 8 stellt eine geeignete Versuchsanordnung dar. *T* ist ein metallenes, trichterförmiges Tariergefäß. An dem Haken *h* ist mittels des Platindrahtes *p* die 3×8 cm große Kupferelektrode P_1 aufgehängt, die vollkommen in den Elektrolyten (200 cm^3 gesättigte Kupfersulfatlösung + 15 cm^3 Salpetersäure) eintaucht und sich in der Zelle *Z* frei auf und ab bewegen kann, ohne die Wände derselben zu berühren. *C* ist ein Kommutator, dessen Klemmschrauben einerseits mit den Polen einer aus zwei Akkumulatoren bestehenden Batterie *B*, anderseits mit der Schraube *s* der Metallsäule *S* und der 4×15 cm großen, in der Zelle feststehenden Kupferplatte P_2 durch Leitungsdrähte verbunden sind. Ist nun die Wage durch Einfüllen von Schrotkörnern in *T* ins Gleichgewicht gebracht, so neigt sie sich nach der Seite der Zelle *Z*, wenn an *s* drei Minuten der negative Pol angeschlossen ist, geht aber, falls man die Stromrichtung umkehrt, in drei Minuten wieder auf Null zurück und neigt sich in den nächsten drei Minuten auf die entgegengesetzte Seite.

Der Versuch der Elektrolyse einer Kupfersalzlösung zwischen Kupferelektroden veranschaulicht das Prinzip der im Jahre 1838 von JACOBI in Petersburg erfundenen Galvanoplastik, sowie der elektrischen Raffinierung des Rohkupfers und der elektrischen Kupfergewinnung aus Kupfersteinanoden. (Näheres siehe III. Abschnitt, 6. Kapitel.) Auch erläutert er die galvanische Ätzung eiserner oder kupferner Gegenstände des Kunstgewerbes. Dieselben werden mit einem nichtleitenden Ätzgrund überzogen und als Anoden in saure Kupfersulfatbäder eingesenkt, nachdem zuvor das einzuätzende Muster aus dem Überzug ausradiert ist. Die tief geätzten Stellen können dann mit anderen Metallen (Silber, Gold etc.) ausgefüllt werden (Nachahmung der orientalischen Metallintarsien), wenn die Gegenstände aus den Kupferbädern als Kathoden in die Bäder der betreffenden Metalle gebracht werden. Im

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 2, 83—91, 1888.

kleinen ist jene Ätzung leicht auszuführen. Eine polierte Kupferplatte bestreiche man mittels eines Pinsels mit geschmolzenem Wachs, graviere in letzteres mit einer Stricknadel eine Zeichnung ein und setze die Platte als Anode etwa 20 Minuten der Wirkung eines aus vier Akkumulatoren zu entnehmenden Stromes aus. Löst man hierauf das Wachs in Terpentinöl auf, so sieht man die Zeichnung auf der Platte vertieft.

Daß bei der Elektrolyse das Kupfer einer Kupferanode in Lösung geht, falls Anionen an dieselbe geführt werden, welche mit den Kupferatomen lösliche Kupfersalze zu bilden vermögen, zeigt auch der folgende Versuch. Im unteren Ende eines Glasrohres (Fig. 9) ist die Kupferanode *a*, im oberen die Kathode *k*, die aus Kupfer, oder auch aus Platin bestehen kann, sowie das Gasentbindungsrohr *r* angebracht. Der Elektrolyt ist verdünnte Schwefelsäure (1 : 8). Schließt man einen Strom von 5 Akkumulatoren an, so werden die Kationen der Schwefelsäure, nämlich Wasserstoff, an *k* frei, und das Gas läßt sich aus *r* aufsammeln. Dagegen nimmt der Elektrolyt in der Umgebung von *a* sehr bald eine blaue Farbe an, welche beweist, daß das Kupfer der Anode in Ionengestalt übergegangen ist.

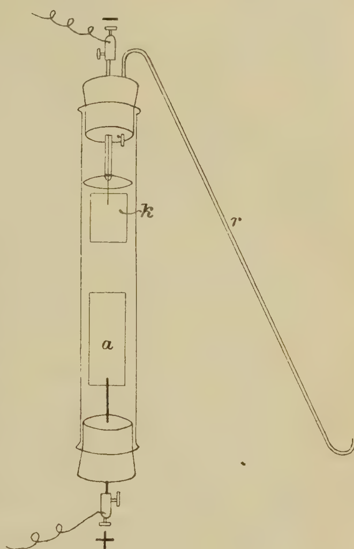


Fig. 9.

§ 4. Elektrolyse der Lösungen der Sauerstoffsalze bei unlöslicher Anode.

Die Versuche über die Elektrolyse der Säuren und der Salze der Schwermetalle, von denen die Rede war, lehren, daß sich der eine Bestandteil des Elektrolyten, nämlich der Wasserstoff bezw. das Metall, als Kation an die Kathode begibt und hier stets in Freiheit gesetzt wird, während der

Rest der Molekel des Elektrolyten als Anion an die Anode geführt wird. Dieser Rest ist in den Chloriden das Chlor. Dasselbe entweicht, da es im freien Zustand als Chlorgas bestehen kann, an der Anode gasförmig, falls sie indifferent ist. Vermag jedoch das Material der Anode, wie z. B. Zink, Zinn, Kupfer etc., lösliche Chloride zu bilden, so werden die Chlorionen an der Anode nicht entbunden, vielmehr treten von dem Material der Anode dieselben Mengen als Kationen in den Elektrolyten über, welche an der Kathode zur Abscheidung kommen.

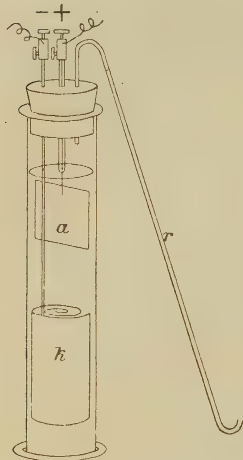


Fig. 10.

Jener Rest aber ist in den Sulfaten die Gruppe SO_4, und da diese im freien Zustand nicht existenzfähig ist, so fragt es sich, was geschieht, wenn das Material der Anode, wie Kohle und Platin, lösliche Sulfate nicht bilden, also Kationen nicht in Lösung bringen kann?

Man achte auf folgenden Versuch. In Fig. 10 ist *k* eine spiralig aufgerollte Metallkathode, z. B. aus Kupfer. Der an dieselbe angenietete Ableitungsstreifen ist mit Compoundmasse oder Siegellack isoliert. *a* ist eine Platinanode[1]), und der Elektrolyt ist eine konzentrierte Kupfersulfatlösung. Leitet man den Strom ein, so wird an *k* Kupfer gefällt,

[1]) Eine für Laboratoriumszwecke geeignete Form einer Platinelektrode fertigt man sich in folgender Weise an. An das Platinblech *P* (Fig. 11) löte man

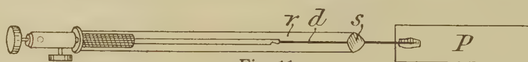


Fig. 11.

mittels Goldlot einen 5 cm langen Platindraht *d* an und überziehe die Lötstelle mit Schmelzglas. Das andere Ende des Drahtes wird mit gewöhnlichem Zinnlot an einen 2 mm dicken Kupferstab gelötet. Nachdem man dann bei *s* eine Kugel von Schmelzglas angeschmolzen hat, stecke man den Stab durch das Gasrohr *r* und schmelze das Ende desselben mit *s* zusammen, doch so, daß *d* mit dem weich werdenden Material des Rohres *r* nicht in Berührung kommt. Aus dem andern Ende des Rohres *r* ragt der Kupferstab zur Anbringung der Klemmschraube 1 bis 2 cm hervor. Um ihn im Rohr *r* gehörig zu befestigen, wärme man *r* etwas an und tauche das freie Rohrende in geschmolzene Compoundmasse. Letztere füllt dann den Raum zwischen Stab und Rohr in dem Maße, als dieses sich abkühlt, aus.

während an *a* Gasblasen aufsteigen, die sich mittels des Rohres *r* und einer pneumatischen Wanne in einem Zylinder aufsammeln lassen. Das Gas ist Sauerstoff. Der Vorgang verläuft so, wie wenn sich der Sauerstoff unter der Einwirkung der elektrischen Energie aus dem Wasser der Lösung bildet, und der Wasserstoff des Wassers in die Kationenform gebracht wird, so daß er den SO_4-ionen den Verlust der Cu-ionen ersetzt. Das Ergebnis ist somit:



$$SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O.$$

In der Tat würde bei fortgesetzter Elektrolyse die Lösung in der Umgebung der Anode immer mehr ihre blaue Farbe verlieren, und sich freie Säure nachweisen lassen.

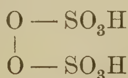
Nunmehr ergibt sich der Vorgang der Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure (etwa 1 : 10) bei Benutzung von Platinelektroden ganz von selbst. Die Ionen sind HH und SO_4. An der Kathode wird Wasserstoff, an der Anode Sauerstoff entwickelt. Will man die Gase gemischt, also das Knallgas, auffangen, so bediene man sich eines mit verdünnter Schwefelsäure anzufüllenden Fläschchens, in dessen Wand die Platinelektroden eingeschmolzen sind, und in dessen engem Hals ein dicht schließender, mit der Gasentbindungsröhre versehener Gummistopfen befestigt ist. Um die Gase einzeln zu sammeln, benutzt man am besten den Hofmannschen Apparat (Fig. 5) mit Platinelektroden.

Weitere Komplikationen aber treten ein, wenn die Schwefelsäurelösung konzentrierter ist, und ein starker Strom zwischen Platindrahtelektroden durch dieselbe geführt wird. Man nimmt an, daß in konzentrierten Schwefelsäurelösungen die Ionen H und HSO_4 vorhanden sind. Während erstere an der Kathode frei werden, reagieren letztere unter bestimmten Bedingungen der Konzentration, Temperatur und Stromstärke an der Anode aufeinander so, daß nach der Gleichung



$$2\,HSO_4 = H_2S_2O_8$$

die Überschwefelsäure

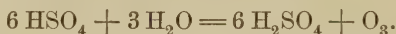


$$\begin{array}{l} O - SO_3H \\ | \\ O - SO_3H \end{array}$$

entsteht, die in wäßriger Lösung von Elbs und Schönherr[1])

[1]) Ztschr. f. Elektrochemie 1, 417 und 468, II, 162 und 245.

auf elektrolytischem Wege dargestellt ist. Sind jene Bedingungen nicht streng erfüllt, so wirken die HSO_4-ionen auf das Wasser ein, und es bildet sich Ozon:



$$6\,HSO_4 + 3\,H_2O = 6\,H_2SO_4 + O_3.$$

Gleichzeitig tritt im Elektrolyten Wasserstoffsuperoxyd auf:



$$H_2S_2O_8 + 2\,H_2O = 2\,H_2SO_4 + H_2O_2.$$

Ozon sowie Wasserstoffsuperoxyd sind mittels des Apparates Fig. 12 nachweisbar. Der dicht schließende Gummipfropfen auf der Mündung eines kleinen Cylinders trägt das Gasentbindungsrohr *r*, die Anode g_1 und das als Diaphragma dienende Glasrohr *R*. Letzteres ist mit einem Pfropfen verschlossen, durch welchen die Kathode g_2 und das kurze, beiderseits offene Röhrchen *h* gesteckt sind. Die freien Enden *a* und *k* der Platindrähte sind 1 cm lang. Die Schwefelsäure ist 80-prozentig, und zu je 100 g derselben werden 10 cm³ einer Titansäurelösung hinzugefügt, welche man erhält, indem man 1 g Titansäure in 70-prozentiger Schwefelsäure in der Hitze löst und die Lösung auf 300 cm³ mit Wasser verdünnt. Wird der Apparat an eine Batterie von etwa 10 Akkumulatoren angeschlossen, so zeigt der Elektrolyt schon nach 1 Minute durch seine intensive Gelbfärbung Wasserstoffsuperoxyd an, während der aus *r* entweichende Sauerstoff seinen Ozongehalt durch die Bläuung einer in dem vorgeschalteten Kelchglas befindlichen Jodkaliumstärkekleisterlösung zu erkennen gibt.

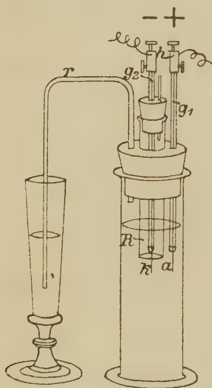


Fig. 12.

Die Elektrolyse der verdünnten Lösungen der Oxysäuren verläuft im wesentlichen so, daß Wasserstoff und Sauerstoff an den Elektroden entwickelt werden. Ebenso scheinen sich die Basen und Oxysalze der Alkalien zu verhalten. Elektrolysiert man eine kalt gesättigte Lösung von Kaliumsulfat in dem Apparat Fig. 13 zwischen den Platinelektroden *k* und *a* mittels eines Stromes von 10 Akkumulatoren, so sammeln sich im Kathodenschenkel 2 Vol. Wasserstoff und im Anodenschenkel 1 Vol. Sauerstoff an, die sich beide nach dem Öffnen

der Hähne H_1 und H_2 als solche konstatieren lassen. Gleichzeitig aber hat der Elektrolyt an beiden Elektroden eine Veränderung erlitten. Man leite nach dem Öffnen der Quetschhähne h_1 und h_2 den Inhalt der beiden Schenkel gesondert ab. Die Flüssigkeit aus dem Kathodenschenkel reagiert basisch, die aus dem Anodenschenkel sauer, wie sich beim Hinzufügen von roter, bezw. blauer Lackmuslösung ergibt. Der Versuch läßt sich in der Weise abändern, daß man die Kathoden- und Anodenseite des Apparates mit besonderen, gleich konzentrierten Kaliumsulfatlösungen füllt, die bereits mit roter bezw. blauer Lackmuslösung gefärbt sind. Noch einfacher gestaltet sich die Versuchsanordnung, wenn man einen Indikator benutzt, der durch einen deutlichen Farbenwechsel Base und Säure zugleich anzeigt. Man bringe in ein HOFMANNsches U-Rohr (s. Fig. 5) eine Kaliumsulfatlösung (15 : 1000), die mittels eines wäßrigen Cochenilleauszugs intensiv gerötet ist. Ein Strom von 3 Akkumulatoren genügt zur Elektrolyse und bewirkt, daß im Kathodenschenkel die Flüssigkeit violett, im Anodenschenkel schwach gelblich wird.

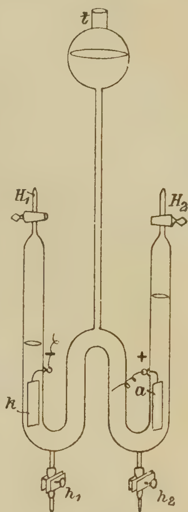


Fig. 13.

Offenbar lassen sich diese an den Elektroden stattfindenden Vorgänge der Elektrolyse der Alkalisalze benutzen, wenn es sich darum handelt, die Pole einer Stromquelle zu bestimmen. Durch den Pfropfen eines kleinen Standzylinders C (Fig. 14) ist das Glasrohr g gesteckt. In der Röhre r_1 ist ein Zuleitungsdraht angebracht, der mit dem Zylinder R_1 aus Platinblech in Verbindung steht. Der Leitungsdraht der Röhre r_2 führt zu dem Platinblechring R_2. Das Gefäß ist mit der Lösung eines Alkalisalzes (K_2SO_4 oder NaCl) gefüllt, in welcher durch einen gehörigen Alkoholzusatz kleinere Mengen von Phenolphtaleïn, $C_{20}H_{12}O_2(OH)_2$, einer organischen Verbindung von säureähnlichem Charakter, gelöst sind. Beim

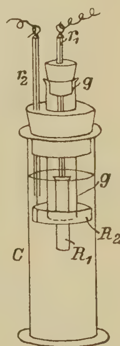


Fig. 14.

Stromschluß wird die Flüssigkeit an derjenigen Elektrode intensiv rot gefärbt, die an den negativen Pol der zu prüfenden Batterie angeschlossen ist. Denn um diese Elektrode bildet sich freies Alkali, welches mit dem Phenolphtaleïn das rote Alkalisalz $C_{20}H_{12}O_2(OK)_2$ erzeugt. Durch Schütteln des Zylinders verschwindet die rote Farbe sofort wieder, weil die an der Anode entstandene Säure jenes Salz unter Abspaltung des farblosen Phenolphtaleïns zersetzt.[1]) Auf diesen Reaktionen beruht die Benutzung des bekannten Polreagenspapiers. Dasselbe wird durch Imprägnieren von Fließpapier mit obigem Lösungsgemisch hergestellt und ist vor dem Gebrauch anzufeuchten. — Noch vorteilhafter ist es, das Fließpapier mit Stärkekleister (2 : 100) zu imprägnieren, welchem 1 Teil Jodkalium und ein wenig Phenolphtaleïn zugefügt sind. Es ist an reiner, staubfreier Luft zu trocknen und in verschlossenen Glasgefäßen aufzubewahren. Während sich nach dem Anlegen der Pole der negative Pol wiederum durch die Rötung zu erkennen gibt, färbt sich das Papier unter dem positiven Pol schwarzblau, weil das freiwerdende Jod blaue Jodstärke erzeugt. Mittels dieses Papiers ist man auch imstande, den einen der beiden Pole einer Batterie zu erkennen, wenn der andere, wie es in Telegraphenämtern der Fall ist, zur Erde abgeleitet ist. Man hat nur nötig, das angefeuchtete Papier auf einen mit der Erde in Verbindung stehenden Leiter zu legen und dasselbe mit dem fraglichen Pol zu berühren. Die Polenden der Leitungsdrähte müssen für diese Versuche sorgfältig gereinigt werden; zu empfehlen ist es, sie mit einer Platinblechscheibe zu versehen. Einem größeren Zuhörerkreise kann man die Wirkungsweise obiger Mischung mittels einer mit Platinelektroden versehenen **U**-Röhre (Fig. 15) erläutern, in welcher man auf das zehnfach verdünnte Gemisch

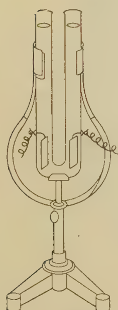


Fig. 15.

[1]) Die Wirkungsweise des Phenolphtaleïns wird erst im Kap. 5 Abschnitt I verständlich gemacht. Die Anionen des elektrolytisch dissoziierten Salzes $C_{20}H_{12}O_2(OK)_2$ sind intensiv rot gefärbt, während das bloße Phenolphtaleïn farblos erscheint, da es wenig dissoziiert ist.

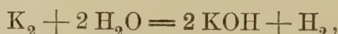
den Strom einwirken läßt. Der Kathodenschenkel der Röhre färbt sich sehr bald schwarzblau, der Anodenschenkel rot.

§ 5. Begriff eines Elektrolyten. Elektrolyse des Wassers.

Auf Grund des Verhaltens der Oxysalze der Alkalien während der Elektrolyse ihrer Lösungen nahm Berzelius an, daß alle Salze als nähere Bestandteile eine Base und eine Säure (im damaligen Sinne) enthielten, und schrieb somit die Formel des Kaliumsulfats $K_2O . SO_3$. Er meinte ferner, daß sich das basische und das saure Oxyd bei den chemischen Reaktionen der Salze gegeneinander austauschen müßten. Die Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff betrachtete er als eine zweite, besondere Wirkung des Stromes, nämlich der Zerlegung des Wassers. Die Erscheinung, daß bei der Elektrolyse des Kupfersulfats zwischen Platinelektroden an der Kathode nur Kupfer und kein Wasserstoff auftritt, sollte die Folge einer Reduktion des CuO seitens des dem Wasser entstammenden Wasserstoffs sein. Diese Ansicht paßte zwar zu seinem elektrochemischen System, aber die Chloride mußten dann als Ausnahme angesehen werden, da sie bei der Elektrolyse direkt in Chlor und Metall zerfallen. Unerklärt blieb es ferner, wie bei der Einwirkung eines Haloidsalzes auf ein Sauerstoffsalz nur ein Austausch der Metalle stattfindet, während die Sauerstoffsalze untereinander die Basen wechseln sollten.

Diese Widersprüche wurden später durch Daniell gehoben. Indem er außer der die Kaliumsulfatlösung enthaltenden Zersetzungszelle noch ein Knallgasvoltameter (z. B. den Hofmannschen Apparat Fig. 5 mit Platinelektroden und verdünnter Schwefelsäure) in den Stromkreis einschaltete, wies er nach, daß sich in letzterem genau dieselben Mengen Wasserstoff und Sauerstoff entwickeln, wie durch die Elektrolyse des Kaliumsulfats. Es hätte daher, falls die Ansicht von Berzelius richtig wäre, durch jene Zersetzungszelle eine größere Strommenge gehen müssen als durch das Voltameter. Dies ist jedoch nach dem Faradayschen Gesetz unmöglich. Daniell gab die einwandsfreie Erklärung der Elektrolyse der

Salze. Nach derselben scheidet der Strom zwischen Platinelektroden jedes Salz, und daher auch das Kaliumsulfat, in Metall und Säurerest. An der Kathode aber reagiert das Kalium, da es bei Gegenwart von Wasser im metallischen Zustand nicht bestehen kann, nach der Gleichung:



$$K_2 + 2\,H_2O = 2\,KOH + H_2,$$

an der Anode das SO_4 nach der Gleichung:



$$SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O.$$

Die Gase sind mithin gleichsam sekundäre Produkte, und so erklärt es sich auch, warum die Volumina beider Gase denen im Knallgasvoltameter gleich und den an den Elektroden beobachteten Mengen von Säure und Base äquivalent sind.

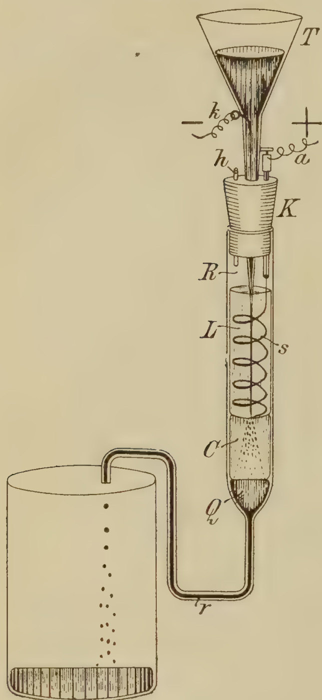


Fig. 16.

Eine Ausscheidung metallischen Kaliums an der Kathode läßt sich erreichen, wenn man die Einwirkung des Lösungswassers möglichst beschränkt. Nernst[1]) empfiehlt für diesen Zweck folgenden schönen Vorlesungsversuch. *R* (Fig. 16) ist ein Reagensglas (12 × 1,5 cm), an dessen Boden ein dreimal rechtwinklig gebogenes, 2 mm weites Rohr *r* angeschmolzen ist. Der Kork *K* trägt das beiderseits offene Röhrchen *h* zum Austritt der Anodengase, den Trichter *T* (25 cm³ Inhalt), dessen Hals zu einer etwa 0,2 mm weiten Kapillarröhre ausgezogen und bei *k* mit einem eingeschmolzenen, mit dem negativen Pol zu verbindenden Platindraht versehen ist, und die Anode *a* in Form eines zu einer Spirale *s* ge-

[1]) Ztschr. f. Elektrochemie, 3, 308. 1897.

wundenen Platindrahtes. In den Apparat bringt man zunächst Quecksilber *Q* (etwa 20 g), darüber eine 3 cm hohe Schicht Chloroform *C* und auf diese die Lösung *L* eines Kaliumsalzes (K_2SO_4 oder KCl). Gießt man nun 200 g Quecksilber in den Trichter, so fließt dasselbe aus der Trichterspitze in Form eines zusammenhängenden Strahles, der sich erst im Chloroform in Tröpfchen auflöst, rasch aus. Beim Anlegen der Pole einer aus 3 Akkumulatoren bestehenden Batterie sammelt sich daher im Grunde des Apparates Kaliumamalgam an, welches bald aus *r* abtropft. Läßt man dasselbe nochmals den Trichter passieren, so ist es so reich an Kalium, daß man 150 cm^3 Wasserstoff (in kaum einer Minute) aufsammeln kann, wenn man es in eine kleine, mit verdünnter Schwefelsäure ganz anzufüllende Gasentbindungsflasche bringt.

Nach den Resultaten der Elektrolyse der Salzlösungen definiert Daniell die Salze einheitlich als Verbindungen eines Metalls oder metallartigen Radikals mit einem Säurerest. Letzterer ist entweder ein Halogen oder eine Gruppe verschiedener Elemente. Da ferner der Wasserstoff nach seinem Verhalten in der Wärme (Leitfähigkeit) und zu den Metallen (Okklusion) selbst als ein Metall anzusehen ist, und die Hydroxylgruppen der Basen den Säureresten entsprechen, so lassen sich auch die Säuren und Basen als Salze auffassen, und unter diesem Gesichtspunkt sagt Hittorf[1]) ganz allgemein: Elektrolyte sind Salze: sie zerfallen bei der Elektrolyse in dieselben Atome oder Atomgruppen, welche sie auch bei chemischen Reaktionen untereinander austauschen. Alle anderen Substanzen, mögen sie an sich flüssig oder gelöst sein, sind Nichtleiter. Dies gilt insbesondere von den meisten organischen Verbindungen. Nur diejenigen von ihnen können den elektrischen Strom leiten, welche salzartigen Charakter im Sinne Hittorfs haben.

Das Wasser ist bei der Stromleitung wäßriger Lösungen der Elektrolyte unter gewöhnlichen Umständen primär nicht beteiligt. Überhaupt ist es im absolut reinen Zustand fast als

---

[1]) Über die Wanderungen der Ionen, 2. Hälfte, S. 124. Ostwalds Klassiker, Nr. 23.

Nichtelektrolyt zu betrachten. Der oft gebrauchte Ausdruck, die dem Wasser zugesetzte Schwefelsäure mache im Knallgasvoltameter das Wasser leitend, ist also dahin zu verstehen, daß primär jene Säure in H_2 und SO_4 zerfällt, und sich das SO_4-ion auf Kosten des Wassers unter Abspaltung des Sauerstoffatoms des letzteren zu H_2SO_4 ergänzt. Wie die Schwefelsäure könnte aber auch eine andere Oxysäure oder auch eine lösliche Base oder auch ein Alkalisalz dem Wasser zugefügt werden, wenn es den Strom leiten soll. Auf den Gehalt an Alkalisalzen ist es zurückzuführen, daß das in der Natur vorkommende Wasser eine gewisse Leitfähigkeit zeigt.[1])

§ 6. Die Elektrolyse der Lösungen der Alkalichloride in der Praxis.

Die Elektrolyse der Lösungen der Alkalichloride ergibt an der Kathode außer Wasserstoff die Basen und an der Anode Chlor. Die Basen können leicht in die Karbonate und mittels des Chlors in die Hypochlorite und Chlorate übergeführt werden. Der elektrische Strom würde also dieselben Produkte liefern wie die Sodaindustrie, und zwar, wie zu erwarten ist, mit geringerem Aufwand an Energie. Daher ist man eifrig bemüht, die alten chemischen Methoden dieser Industrie durch elektrolytische zu ersetzen. Die Literatur bringt auf diesem Gebiet täglich Neues, die Zahl der Patentanmeldungen nimmt immer mehr zu. Tatsächlich wird die Elektrolyse der Alkalichloride in vielen Fabriken mit Erfolg bereits betrieben, wie der Umstand beweist, daß dieselben ihre elektrolytischen Produkte auf den Markt bringen und ihre Anlagen vergrößern. Doch liegt es in der Natur der Sache, daß die Einzelheiten der Arbeitsmethoden geheim gehalten werden. Denn die Vorgänge der Elektrolyse der Alkalichloride verlaufen keineswegs so glatt, wie oben angegeben ist. Die Resultate variieren nach verschiedenen Faktoren, wie besonders der Konzentration, Temperatur und Stromstärke. Ferner handelt es sich um die Konstruktion von Elektroden und Diaphragmen, welche den Laugen und dem Chlor genügend widerstehen.

Sind aber auch sichere Angaben der Betriebe ausgeschlossen,

---

[1]) Näheres s. III. Abschnitt, 6. Kapitel.

so gestatten doch die literarischen Aufzeichnungen einen Einblick in die Prinzipien, nach denen man in der Technik arbeitet, resp. zu arbeiten bestrebt ist. Das Wesentlichste sei hier kurz zusammengefaßt.

Sollen gleichzeitig Chlor und die Ätzalkalien resp. die Karbonate gewonnen werden, so müssen Kathoden- und Anodenraum durch ein poröses Diaphragma getrennt sein. An der Kathode wird die Chloridlösung durchschnittlich auf 10 % Alkali gebracht. Beim Eindampfen scheiden sich die unverändert gebliebenen Mengen der Chloride aus, während die Basen entweder durch weiteres Eindampfen als solche gewonnen oder durch Einleiten von Kohlendioxyd in die Karbonate verwandelt werden. Die Kathodengase, nämlich Wasserstoff, werden in Stahlbomben auf 200 Atmosphären komprimiert und finden in der Platinindustrie und beim Löten des Bleis Verwendung. Die zum größten Teil aus Chlor, zum geringeren aus Sauerstoff bestehenden Anodengase liefern Chlorkalk, und in der Tat hat das Arbeiten nach dem bisher gebrauchten Weldon- und Deacon-Verfahren merklich nachgelassen.

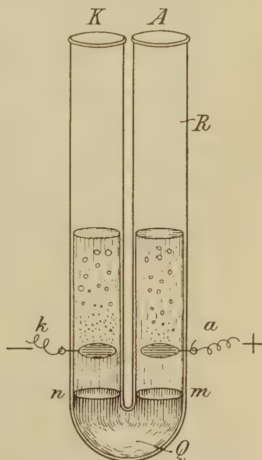


Fig. 17.

Eine sehr sinnreiche Methode, welche die Diaphragmenfrage teilweise umgeht, haben Castner und Kellner [1]) vorgeschlagen. Dieselbe wird durch folgenden Versuch demonstriert. *R* (Fig. 17) ist ein U-Rohr, dessen Schenkel 20 cm lang, 2 cm weit und etwa $^1/_2$ cm voneinander entfernt sind. Auf dem Boden des Apparates befindet sich Quecksilber. Das Niveau *mn* desselben reicht 1 cm oberhalb der Biegung hinauf. Die Zuleitungsdrähte *a* und *k* der horizontalen, durchlöcherten Platinelektroden sind 3 cm über *mn* eingeschmolzen. Der Schenkel *A* wird zur Hälfte mit konzentrierter Kochsalzlösung, der Schenkel *K* ebenso hoch mit Wasser gefüllt, welchem Spuren von Schwefelsäure und Phenolphtaleïn beige-

[1]) Chem. C.-Bl. 1, 190. 1894.

mischt sind. Wird nun *a* mit dem positiven und *k* mit dem negativen Pol einer Batterie von 20 Akkumulatoren verbunden, so läßt sich in *A* Chlor nachweisen, in *K* wird Wasserstoff entbunden, und die Flüssigkeit in *K* färbt sich intensiv rot. Es müssen also nach *m* die Na-ionen wandern, wo sie sich metallisch abscheiden und mit dem Quecksilber amalgamieren. An der Fläche *n* geht das Natrium wieder in Lösung. Es bildet mit dem Wasser unter Wasserstoffentwicklung die Base. In der Praxis soll das Quecksilber von dem Anodenraum, wo es Natrium aufnimmt, in den Kathodenraum geschafft und hierauf, nachdem es das Natrium an das Wasser abgegeben hat, in den Anodenraum wieder zurückbefördert werden. Auch soll der Wasserstoff in der Weise nutzbar gemacht werden, daß er Natriumnitrat, welches portionsweise dem Kathodenraum zugefügt wird, zu Ammoniak und Natriumhydroxyd reduziert. Falls sich diese Castner-Kellnersche Methode praktisch bewähren würde, könnte die elektrische Energie in höchst ökonomischem Grade ausgenutzt werden.

Will man das Diaphragma vermeiden, so muß man sich einstweilen darauf beschränken, die elektrische Energie für die Zwecke der Bleicherei oder der Gewinnung von Chloraten, von denen die Zündholz- und Anilinfarbenfabrikation große Mengen konsumieren, zu verwenden. Bei gewöhnlicher Temperatur reagiert das an der Anode entbundene Chlor auf die an der Kathode entstehenden Basen unter Bildung der Hypochlorite, also der Bleichsalze, nach der Gleichung:



$$2\,NaOH + Cl_2 = NaCl = NaOCl + H_2O.$$

Es wäre also nur nötig, das zu bleichende Material der Einwirkung der Anodenflüssigkeit auszusetzen, und hierbei hat sich nach Schoops[1]) Untersuchungen herausgestellt, daß die elektrolytisch erzeugten Bleichlaugen wirksamer sind als Chlorkalklaugen, die denselben Gehalt an aktivem Chlor besitzen. Das elektrolytische Bleichverfahren läßt sich demnach leicht durch folgenden Versuch erläutern: Man benutze als Zelle das vierkantige Gefäß eines Böseschen Akkumulators (s. Fig. 70).

[1]) Ztschr. f. Elektrotechnik u. Elektrochemie 2, 209—214, 227—231.

An den schmalen Seitenwänden desselben befinden sich Längsrinnen, in welche zwei aus Retortenkohle geschnittene, mit einer Klemmschraube versehene Platten eingeschoben werden. Auf die zur Anode bestimmte Kohleplatte spanne man mit vier Holzstiften ein Stück roten Schweizerkattuns auf. Als Elektrolyten fülle man in die Zelle eine Lösung, die auf 1 Liter Wasser 50 g Kochsalz, 5 g Magnesiumchlorid und einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure enthält. Wendet man eine Batterie von 5 Akkumulatoren an, so wird in kurzer Zeit jener rote Stoff, soweit er in die Flüssigkeit eintaucht, völlig gebleicht.

Werden aber die elektrolytischen Zellen auf 60—80^0 erwärmt, und noch besondere Anordnungen getroffen, damit die Kathodenlauge an der Anode vorüberfließt, so sind die Bedingungen für die Chloratbildung erfüllt:



$$6\,KOH + 3\,Cl_2 = 5\,KCl + KClO_3 + 3\,H_2O.$$

Die beste Ausbeute an Chlorat scheint die Elektrolyse der Calciumchloridlösungen zu gewähren. Das in den Lösungen entstandene Calciumchlorat wird dann mit Kaliumchlorid leicht in das Kaliumchlorat verwandelt.

§ 7. Einwirkung der Ionen auf das Lösungswasser und den Elektrolyten.

Der elektrische Strom zwingt die beiden Arten der Ionen des Elektrolyten stets, nach entgegengesetzten Richtungen an die betreffenden Elektroden zu wandern. Entweder werden sie nun hier direkt in Freiheit gesetzt, oder sie wirken auf das Material der Elektroden oder auch auf das Wasser der Lösung ein. Endlich aber können sie auch Reaktionen mit dem Elektrolyten eingehen. So werden die Vorgänge der Elektrolyse immer komplizierter, und zwar um so mehr, wenn mehrere dieser Fälle gleichzeitig eintreten. Eine Reihe von Beispielen möge zur weiteren Orientierung dienen.

I. Elektrolyse einer Salmiaklösung. Auf den Boden einer Glasschale gieße man eine 2 cm hohe Schicht Quecksilber, darüber eine 5 cm hohe Schicht konzentrierter Salmiaklösung und über letztere eine nur wenige Millimeter hohe

Schicht Terpentinöl. Mit dem Quecksilber wird ein in eine Glasröhre gesteckter Eisendraht, der an den negativen Pol einer aus zwei Akkumulatoren bestehenden Batterie anzuschließen ist, in leitende Verbindung gebracht. Als Anode wird ein Platinblech in die Salmiaklösung eingesenkt. Während sich an der Kathode Ammoniumamalgam bildet, wird an der Anode Chlor entbunden. Letzteres reagiert auf nicht zersetzte Salmiakmolekeln nach der Gleichung:



$$NH_4Cl + 3\,Cl_2 = NCl_3 + 4\,HCl.$$

Die kleinen Tropfen von Chlorstickstoff steigen empor und explodieren bei der Berührung mit dem Terpentinöl.

II. Elektrolyse der Ammoniaklösung. Da reine Ammoniaklösung durch den Strom sehr schwer zersetzt wird, so wendet man als Elektrolyten ein Gemisch konzentrierter Ammoniaklösung (20 cm^3) mit gesättigter Kochsalzlösung (250 cm^3) an. Der Apparat ist der in Figur 5 dargestellte. Auch hier haben sich, wie bei der Elektrolyse der Salzsäure, die Graphitelektroden gut bewährt. Der von 6 Akkumulatoren gelieferte Strom ist zum Versuch hinreichend. An der Kathode wird Wasserstoff, an der Anode Stickstoff entbunden. Indessen besteht der Vorgang nicht etwa in einer direkten Teilung einer Molekel NH_3. Vielmehr wirkt der Strom zunächst auf das Chlornatrium. Indem 6 Na-ionen an die Kathode treten, erfolgt die Reaktion



$$6\,Na + 6\,H_2O = 6\,NaOH + 3\,H_2.$$

Die 6 Cl-ionen aber reagieren auf 2 NH_3 nach der Gleichung

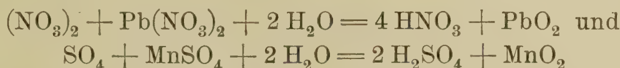


$$6\,Cl + 2\,NH_3 = 6\,HCl + N_2,$$

so daß an der Anode aus 2 Molekeln NH_3 6 H-ionen unter Entbindung einer Molekel Stickstoff erzeugt werden. Damit sich die Gasvolumina an den Elektroden wirklich wie 3 : 1 verhalten, muß man den Strom bei geöffneten Hähnen h_1 und h_2 etwa eine Stunde den Apparat passieren lassen, denn der Stickstoff löst sich reichlich in dem Elektrolyten auf und wird anfangs wahrscheinlich auch zu einer Ammoniumhypochlorit-

bildung (die allmählich nachläßt, je mehr sich der Elektrolyt durch die Joulewärme erwärmt) in Anspruch genommen.

III. Elektrolyse der Blei- und Mangansalze. Metallochromie. Bei der Elektrolyse der Blei- und Mangansalze erzeugen die Anionen mit dem Elektrolyten und dem Wasser nach den Gleichungen:



$$(NO_3)_2 + Pb(NO_3)_2 + 2\,H_2O = 4\,HNO_3 + PbO_2 \text{ und}$$
$$SO_4 + MnSO_4 + 2\,H_2O = 2\,H_2SO_4 + MnO_2$$

die Superoxyde. Dieselben haften an der Anode fest und stellen in den Regenbogenfarben schillernde Ringe dar, falls eine kleine Kathode einer großen Anode gegenübersteht. Der Versuch läßt sich leicht ausführen. Die Glasschale S_1 (Fig. 18), in deren Tubus t der kurze Eisendraht f befestigt ist, setze man auf einen Dreifuß, fülle sie mit einer 5 prozentigen Lösung von Bleinitrat, welcher das gleiche Volumen Normalnatronlauge zugesetzt ist, und senke in dieselbe eine blanke Metallplatte, am besten eine mit rauchender Salpetersäure zu reinigende Platinschale S_2 so ein, daß die Spitze des Eisendrahtes 1 cm entfernt ist. Verbindet man nun k mit dem Kathoden- und a mit dem Anodenpol einer Akkumulatorenzelle, so beobachtet man an S_2 schon nach 15 Sekunden 4 bis 5 prächtige Ringe von Bleisuperoxyd. Ähnlich wie eine Bleilösung wirkt eine Lösung von 5 g Mangansulfat und 2,5 g Ammoniumsulfat in 100 g Wasser. Der Versuch dauert kaum eine Minute, und die Mangansuperoxydringe sind zahlreicher als die des Bleisuperoxyds. Auf dieser Superoxydbildung beruht die Metallochromie, die eine Verzierung von Gegenständen aus Kupfer oder Messing, die vorher schwach vergoldet werden, bezweckt.

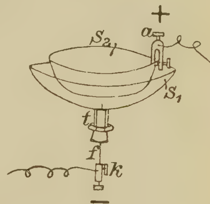
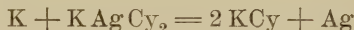


Fig. 18.

IV. Galvanostegie. Goldgewinnung. Die in der Technik so häufig ausgeführte galvanische Versilberung mittels einer Lösung von Kaliumsilbercyanid (10 g $AgNO_3$ + 25 g KCy + 1000 g H_2O) vollzieht sich nach Hittorf[1]) in der Weise,

[1]) Über die Wanderungen der Ionen, 2. Hälfte, S. 74. Ostwalds Klassiker, Nr. 23.

daß als Kation das Kalium *K* an die Kathode, als Anion das $AgCy_2$ an die Anode wandert, und jenes *K* sekundär aus dem $KAgCy_2$ nach der Gleichung



$$K + KAgCy_2 = 2\,KCy + Ag$$

an der Kathode Silber ausfällt, während das Anion $AgCy_2$ von der Silberanode ein Atom Silber löst und sich mit jenen 2 KCy wieder zum komplexen Cyanid ergänzt. Besteht die Anode aus Platin, so wird hier aus dem Anion $AgCy_2$ in der Tat Cyangas frei, und sie bedeckt sich mit Silbercyanid, welches den Strom bald unterbricht. Auf die sekundäre Fällung des Silbers an der Kathode führt es Hittorf zurück, daß sich das Silber kohärent und gleichförmig abscheidet, ein Umstand, auf dem die technische Verwendung jenes Elektrolyten beruht. Denn das primär aus einer Silbernitratlösung gefällte Silber hat die Gestalt krystallinischer, in die Lösung hinabwachsender Dendriten, die sich leicht von der Elektrode abreiben lassen.

Analog dem Kaliumsilbercyanid verhält sich das Kaliumgoldcyanür $KAuCy_2$ bei der galvanischen Vergoldung. Man fertigt den geeigneten Elektrolyten an, indem man zu einer heißen Cyankaliumlösung (37 g KCy + 370 g H_2O) 4 g in wenig Wasser gelöstes Goldchlorid hinzufügt und das Gemisch eine halbe Stunde erhitzt. Auch zur galvanischen Verkupferung und Vermessingung (Cuivre poli) sind Cyanidlösungen geeignet. Das Kupferbad erhält man, indem man in 1 Liter Wasser der Reihe nach je 20 g Kupferacetat, Soda, saures schwefligsaures Natrium und Cyankalium löst. Zur Vermessingung eignet sich eine Lösung von 8 g Kupfervitriol, 56 g Zinkvitriol und 80 g Cyankalium in 1850 g Wasser. Die Herstellung glänzender Überzüge von Nickel und Eisen geschieht mittels cyanidfreier Elektrolyte, und zwar die Vernickelung in einem Bad von 100 g Nickelsulfat, 72 g Ammoniumtartrat und 0,5 g Gerbsäure in 2 Liter Wasser, die Vereisenung in einem Bad von 135 g Eisenvitriol und 100 g Ammoniumchlorid in 1 Liter Wasser. Diesen Rezepten, die für Laboratoriumszwecke ausreichen, sei schließlich noch die Methode der Platinierung hinzugefügt. Der Platinniederschlag fällt

glänzend aus, wenn man den Elektrolyten, der durch Kochen von 2 g Platinchlorid, 16 g Boraxpulver, 16 g kristallisierter Soda und 2 g Ammoniumchlorid mit 150 g Wasser erhalten wird, bei einer Temperatur von 60° der Elektrolyse unterwirft und darauf achtet, daß er nicht sauer wird. Der für wissenschaftliche Zwecke viel gebrauchte Niederschlag von Platinschwarz auf Platin wird am besten nach LUMMER und KURLBAUM dargestellt, indem man als Elektrolyten eine saure Lösung von 10 g Platinchlorid und 0,08 g Bleiacetat in 300 g Wasser anwendet und den Strom so stark macht, daß an der Kathode eine kräftige Gasentwicklung erfolgt.

Auf der Elektrolyse cyanidhaltiger Goldlösungen beruht auch eine jetzt sehr verbreitete Methode der Goldgewinnung, nämlich das Verfahren von W. v. SIEMENS. Dasselbe hat sich (seit 1890) namentlich in der wegen ihres Goldreichtums so hervorragenden Südafrikanischen Republik mit bestem Erfolg bewährt, insofern es die in den dortigen Erzen sehr fein verteilten Goldmassen, die der Amalgamation entgehen, in sehr vollkommenem Grade zu extrahieren gestattet. Aus dem von der Pocharbeit kommenden Erzsand wird das Gold mittels verdünnter Cyankaliumlösung (0,01°/₀) unter der Mitwirkung der Luft oder besonderer Oxydationsmittel nach der Gleichung

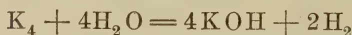


$$4\,KCy + 2\,Au + O + H_2O = 2\,KAuCy_2 + 2\,KOH$$

zu Kaliumgoldcyanür gelöst. Diese Lösung wird zwischen Stahlanoden und Bleikathoden elektrolysiert. An den Anoden entsteht Berliner Blau. Sie sind mit Leinwandsäcken überzogen, um eine Verunreinigung des Elektrolyten durch diesen Niederschlag zu verhindern. An dem Blei der Kathoden wird das Gold gefällt, welches dann auf dem Treibherd vom Blei geschieden wird. Freilich enthält das Rohgold auch das in das Cyanidbad ebenfalls übergegangene Silber und Kupfer und bedarf daher der Raffinierung (s. Abschnitt III, Kap. 7).

V. Elektrolyse der Kaliumferrocyanidlösung. Ein geeignetes Beispiel, wie verwickelt die sekundären Vorgänge bei der Elektrolyse sein können, zeigt eine mit wenig Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Lösung des Kaliumferrocyanids

K_4FeCy_6 von solcher Verdünnung, daß auf 10 cm^3 gesättigter Lösung noch 200 cm^3 Wasser kommen. Man leite den Strom von 5 Akkumulatoren zwischen Platinelektroden durch jene in einem U-Rohr (Fig. 15) befindliche Lösung. Nach etwa 20 Minuten hat sich im Anodenschenkel Berliner Blau $Fe_4(FeCy_6)_3$ gebildet, während die Flüssigkeit im Kathodenschenkel durch die aufsteigenden Wasserstoffbläschen milchig getrübt erscheint. Nach HITTORF *(l. c. S. 72)* geht nämlich K_4 an die Kathode, wo es sich mit dem Wasser nach der Gleichung



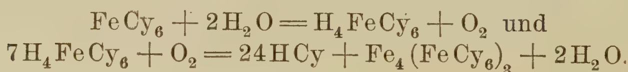
$$K_4 + 4H_2O = 4KOH + 2H_2$$

umsetzt, und das $FeCy_6$-ion an die Anode. An letzterer würde, wenn der Vorrat von K_4FeCy_6 ausreichte, Kaliumferricyanid K_3FeGy_6 nach der Gleichung



$$3K_4FeCy_6 + FeCy_6 = 4K_3FeCy_6$$

entstehen. Ist aber die Lösung so verdünnt wie die obige, so erfolgen an der Anode die Prozesse:

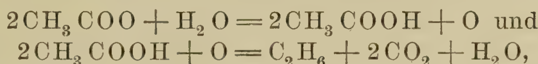


$$FeCy_6 + 2H_2O = H_4FeCy_6 + O_2 \text{ und}$$
$$7H_4FeCy_6 + O_2 = 24HCy + Fe_4(FeCy_6)_3 + 2H_2O.$$

VI. Elektrolyse der Essigsäure. Dieselbe wurde zuerst im Jahre 1845 von KOLBE ausgeführt und ist, abgesehen von ihrem interessanten Verlauf, insofern von Bedeutung geworden, als sie einen näheren Einblick in die Konstitution der Fettsäuren gewährte.

Die Elektrolyse einer konzentrierten Lösung von essigsaurem Natrium CH_3COONa ergibt an jeder der Elektroden ein brennbares Gas. Als Zersetzungszelle, wie sie A. W. VON HOFMANN in seinen Vorlesungen benutzte, dient ein ungefähr 1 Liter fassender Zylinder *C* (Fig. 19). In demselben steht die Tonzelle *z*, über deren oberen Rand das glockenförmige Glasgefäß *g* (Flasche, deren Boden abgesprengt ist) geschoben ist. Der mit dem angenieteten Zuleitungsstreifen k_1 versehene Kupferblechzylinder *K* ist die Kathode, das an den Draht *a* befestigte Platinblech die Anode. Die Gasableitungsröhre r_1

steht mit einer Wasser enthaltenden Waschflasche F_1, und die Röhre r_2 mit einer gleich großen Waschflasche F_2 in Verbindung. Letztere enthält ein gleiches Volumen Ätzbarytlösung. Die erforderlichen Pfropfen müssen selbstverständlich alle gut schließen. Der Strom von 5 Akkumulatoren reicht zum Versuch aus. Aus r_1 entweicht Wasserstoff, der sich sekundär nach der Gleichung: $2\,Na + 2\,H_2O = 2\,NaOH + H_2$ entwickelt. An der Anode erfolgen nach Jahn[1]) die Prozesse



$$2\,CH_3COO + H_2O = 2\,CH_3COOH + O \text{ und}$$
$$2\,CH_3COOH + O = C_2H_6 + 2\,CO_2 + H_2O,$$

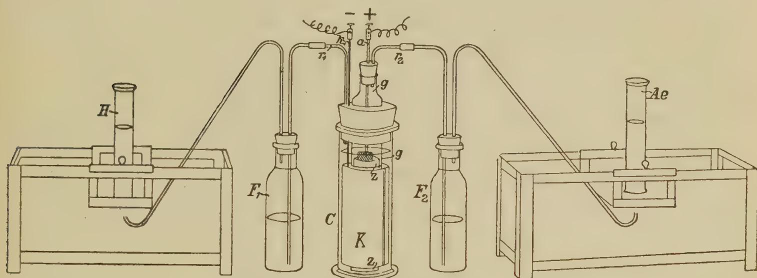
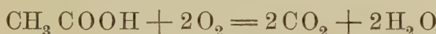


Fig. 19.

von denen der erstere allein stattfinden würde, wenn der Elektrolyt verdünnt wäre. Die beiden Gase C_2H_6 und CO_2 entweichen aus r_2. CO_2 wird von der Ätzbarytlösung absorbiert, wie der weiße Niederschlag von Baryumkarbonat in der Flasche F_2 beweist. Das Äthan C_2H_6 wird in der vorgelegten pneumatischen Wanne im Zylinder *Ae* aufgefangen und nimmt nahezu dasselbe Volumen ein als der in der anderen Wanne im Zylinder *H* gesammelte Wasserstoff. Das Defizit an Äthan rührt nach Jahn daher, daß der Sauerstoff die Essigsäure an der Anode teilweise nach der Gleichung



$$CH_3COOH + 2\,O_2 = 2\,CO_2 + 2\,H_2O$$

oxydiert. Durch die Leuchtkraft ihrer Flammen lassen sich Wasserstoff und Äthan unterscheiden, deutlicher noch dadurch,

---

[1]) Grundriß der Elektrochemie, 1895, S. 292.

3*

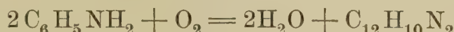
daß das Äthan ruhig, der Wasserstoff dagegen unter schwacher Verpuffung verbrennt.

VII. Die Elektrolyse in der organischen Chemie. Auch in der Technologie der organischen Verbindungen hat man in den letzten Jahren vielfach versucht, von der Elektrolyse Gebrauch zu machen, um rationeller arbeitende Darstellungsmethoden zu erzielen. Freilich hat man hier mit größeren Schwierigkeiten zu kämpfen, da die organischen Verbindungen mit Ausnahme der Salze den elektrischen Strom wenig oder gar nicht leiten, und ferner gerade dasjenige Lösungsmittel, welches die anorganischen Verbindungen zu Leitern macht, nämlich das Wasser, gegen die meisten organischen Verbindungen indifferent ist. Daher war bisher die Elektrolyse in der organischen Chemie wesentlich darauf beschränkt, an der Kathode Reduktionen und an der Anode Oxydationen dadurch hervorzurufen, daß man die umzuwandelnden organischen Substanzen mit geeigneten anorganischen Leitern mischte und deren Kationen bezw. Anionen diejenigen Arbeiten verrichten ließ, die sonst auf rein chemischem Wege erreicht wurden. Noch mehr aber, als es bei der Elektrolyse der anorganischen Verbindungen der Fall ist, sind hier die Ergebnisse von der Temperatur und der Konzentration sowie der mit letzterer in inniger Beziehung stehenden Stromstärke abhängig, und daher ist es schwierig, den Moment wahrzunehmen, bei welchem die beabsichtigte Reaktion ihr Maximum erlangt. Trotz dieser Schwierigkeiten haben die elektrolytischen Verfahren auf dem Gebiete der organischen Chemie schon interessante Erfolge zu verzeichnen, die zu weiteren Hoffnungen berechtigen und zu allgemeinen Gesichtspunkten führen werden.

Nur wenige Beispiele mögen das Gesagte veranschaulichen.

Ersetzt man in einer Groveschen Zelle die Salpetersäure durch Essigsäure, so wird diese durch den an die Platinkathode wandernden Wasserstoff teilweise zu Alkohol reduziert. Auf Reduktionen beruht ferner die Herstellung von Zwischenprodukten in der Anilinfarbenindustrie. So werden die Nitrokörper der aromatischen Reihe in schwefelsaurer Lösung zu Amidokörpern, in alkalischer Lösung zu Hydrazokörpern verwandelt.

Als ein Beispiel der oxydierenden Wirkung, wenn es auch einen praktischen Wert noch nicht erlangt hat, sei die Überführung des Anilins in Anilinschwarz:



$$2\,C_6H_5NH_2 + O_2 = 2H_2O + C_{12}H_{10}N_2$$

angeführt. Man imprägniere einen Streifen Fließpapier mit einer Lösung von 19 g Anilin und 22 g Rohtoluidin in 24 g Eisessig und bringe ihn in noch feuchtem Zustand in den Anodenschenkel eines U-Rohres (Fig. 15), in welchem gesättigte Kochsalzlösung elektrolysiert wird. In wenigen Minuten tritt die Schwärzung ein. Noch deutlicher ist der Versuch, wenn man jenes Acetatgemisch in starker Verdünnung der Anodenflüssigkeit sorgfältig aufschichtet.[1]

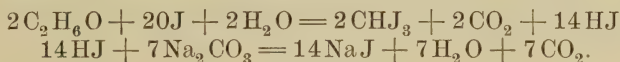
Elektrolysiert man ferner im Apparat Fig. 13 eine Lösung von Sulfocyankalium (1:5) mittels eines Stromes von 12 Akkumulatoren, so entweicht an der Kathode Wasserstoff, während an der Anode der Sauerstoff die Sulfocyansäure zu *Kanarin*, einem gelben, in der Färberei verwendeten Farbstoff, der als *Persulfocyan* angesehen wird, wahrscheinlich nach der Gleichung



$$6\,HCNS + O_{11} + H_2O = C_6N_4O_2H_4S_5 + H_2SO_4 + 2\,HNO_3$$

oxydiert. Das Kanarin scheidet sich bald in gelben Flocken ab, und nach 15 Minuten reicht die Menge desselben zu einem Färbungsversuch aus, für welchen es in Alkali zu lösen ist.

Das *Jodoform* bildet sich bekanntlich durch die Einwirkung von freiem Jod auf eine mit Alkohol versetzte Natriumkarbonatlösung bei 60—80°:



$$2\,C_2H_6O + 20J + 2\,H_2O = 2\,CHJ_3 + 2\,CO_2 + 14\,HJ$$
$$14\,HJ + 7\,Na_2CO_3 = 14\,NaJ + 7\,H_2O + 7\,CO_2.$$

Auf elektrischem Wege entsteht es demnach, wenn aus Kaliumjodid an die Anode Jod geführt, und diesem hier Gelegenheit geboten wird, sekundär auf Alkohol bei Gegenwart von Natriumkarbonat zu reagieren. Als Zelle ist zum Versuch der

---

[1]) Siehe auch die interessanten Versuche von GOPPELSRÖDER, Elektrochem. Ztschr. 1, 3 u. 21. 1894.

Apparat Fig. 4 zu benutzen. Man fülle ihn mit einer Lösung, welche auf 100 g Wasser 5 g Natriumkarbonat und 20 g Jodkalium enthält und mit 20 cm^3 Alkohol versetzt ist, senke ihn in ein Becherglas mit warmem Wasser und schließe ihn in den Stromkreis einer Batterie von 4 Akkumulatoren ein. Schon nach 5 Minuten macht sich im Anodenschenkel der Jodoformgeruch bemerkbar, und nach 20 Minuten ist die Kugel des U-Rohres teilweise mit Jodoformpulver gefüllt. Das fabrikmäßig auf elektrolytischem Wege hergestellte Jodoform[1]) zeichnet sich besonders durch seine Reinheit aus.

---

2. Kapitel.

Das Faradaysche Gesetz.

Im Jahre 1833 gelang es FARADAY, die in einer elektrolytischen Zelle stattfindenden chemischen Veränderungen der Quantität nach zu der aufgewendeten Menge des elektrolysierenden Stromes in Beziehung zu setzen und dasjenige Gesetz aufzustellen, welches für die Elektrochemie und die Elektrizitätslehre überhaupt von grundlegender Bedeutung werden sollte. Das Gesetz ergab sich unmittelbar durch das Experiment, welches darin bestand, daß er mehrere hintereinander verbundene Zersetzungszellen, welche Elektrolyte verschiedener Art enthielten, in den Kreis einer und derselben Batterie einschaltete. Auf diese Weise wurden die Elektrolyte sämtlicher Zellen der Wirkung gleicher Strommengen ausgesetzt.

§ 1. Versuch zur Demonstration des Gesetzes.

Für den Unterricht hat sich folgende Versuchsanordnung zweckmäßig erwiesen. In den Kreis eines von 5 Akkumulatoren gelieferten Stromes schalte man einen Rheostaten, mittels dessen der Strom anfangs abzuschwächen ist, einen HOFMANNschen

---

[1]) ELBS u. HERZ. Ztschr. f. Elektrochemie 4, 113—118. 1897.

Wasserzersetzungsapparat und 4 prismatische Tröge (8×3×10 cm) ein, von denen zwei, nämlich G_1 und G_2, nebst dem Hofmannschen Apparat in der Fig. 20 dargestellt sind. In jeden der Tröge ragen die Elektrodenbleche *a* und *k* hinab, deren Zuleitungsdrähte mit den Kupferblechstreifen *SS* mittels Klemmschrauben befestigt sind. Die Kathoden bestehen sämtlich aus Platin; sie sind vor dem Versuch mit rauchender Salpetersäure sorgfältig zu reinigen und auf cg (Centigramme) genau zu wägen. Als Anodenmetall ist entweder ebenfalls Platin oder das im Elektrolyten enthaltene Metall zu verwenden. Bei der Auswahl der Elektrolyte ist zu berücksichtigen, daß die Metallniederschläge an den Kathoden fest haften müssen und wenigstens während der Dauer des Wägens nicht oxydiert werden dürfen, und daß ferner die Wertigkeit ihrer Atome möglichst verschieden ist. Dementsprechend sind zu empfehlen:

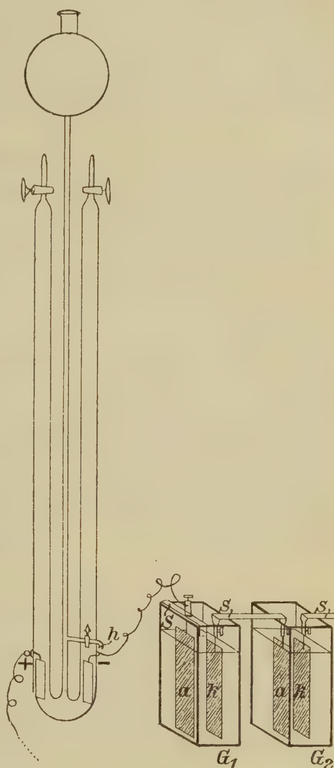


Fig. 20.

1) eine Kaliumsilbercyanidlösung, erhalten aus 200 g Wasser, 3 g Silbernitrat und 5 g Kaliumcyanid,
2) eine Kupferchlorürlösung, die man durch Auflösen von 3 g des käuflichen, mit Wasser auf dem Filter zu waschenden Salzes in Chlorwasserstoffsäure und Verdünnen auf 200 cm³ darstellt,
3) eine Kupfersulfatlösung, die aus 100 cm³ gesättigter Lösung, 100 cm³ Wasser und 15 cm³ Salpetersäure besteht,
4) eine Zinntetrachloridlösung, die man erhält, indem

man 1 g Stanniol in Chlorwasserstoffsäure löst, die freie Säure nach Hinzufügung einiger Tropfen Brom fast vollständig abgedampft und dann 100 cm^3 Wasser und 100 cm^3 gesättigter Ammoniumbioxalatlösung zusetzt.

Nach der etwa 30 Minuten dauernden Elektrolyse sind die Kathodenbleche mit Wasser abzuspülen, mit Alkohol und Äther gut zu trocknen und zu wägen. In Tabelle I sind die Resultate eines Versuchs übersichtlich geordnet.

Tab. I.

Elektrolyt:	I. Verd. Schwefelsäure 1 : 12	II. $KAgCy_2$	III. $CuCl$	IV. $CuSO_4$	V. $SnCl_4$
Elektrodenmaterial	Pt — Pt +	Pt — Ag +	Pt — Cu +	Pt — Cu +	Pt — Pt +
Menge der abgeschiedenen Kationen . .	67 cm^3 H = 6,002 mg H	650 mg Ag	380 mg Cu	190 mg Cu	170 mg Sn
Auf 1 mg H kommen	1 mg H	108,2 mg Ag	63,6 mg Cu	31,8 mg Cu	28,3 mg Sn
Atomgewichte .	1	107,6	63,3	63,3	117,8
Fehler in Proz.	—	+ 0,6%	+ 0,4%	+ 0,4%	— 4%

Die Zahlen für die abgeschiedenen Mengen der Kationen ergeben, wenn sie auf einen Gewichtsteil Wasserstoff bezogen werden, nahezu diejenigen Mengen der Metalle, welche einer einzelnen Valenz ihrer Atommenge[1]) entsprechen, denn in den Lösungen II und III sind die Silber- bezw. Kupfer-

[1]) Es sei an dieser Stelle gestattet, einige Grundbegriffe der Chemie zu wiederholen. Der Valenzwert des Atoms eines chemischen Elementes oder einer Atomgruppe ist identisch mit der Zahl des Äquivalentgewichts, d. h. derjenigen Zahl, welche die analytisch zu ermittelnde Stoffmenge des Atoms oder der Atomgruppe angibt, die sich mit 1 Gew.-Teil Wasserstoff oder 35,453 Gew.-Teilen Chlor (Atomgewicht des Chlors) verbinden würde. Enthält die (nach gewissen Methoden zu bestimmende) Molekel der Chlorverbindung eines Elementes auf 35,453 Gew.-Teile Chlor die Atommenge des Elementes, so ist das Äquivalentgewicht gleich dem Atomgewicht, und das Element heißt einwertig (z. B. KCl, AgCl).

atome einwertig, in IV sind die Kupferatome zweiwertig, und in V die Zinnatome vierwertig. Weiter ließe sich zeigen, daß die Quantitäten der abgeschiedenen Kationen auch der Dauer der Stromwirkung proportional sind.

Wie für die Kationen könnte man für die Anionen nachweisen, daß die chemischen Umsetzungen an den einzelnen Anoden der hintereinander geschalteten Zellen der Quantität nach sich wie die Werte einer Valenzmenge der Anionen verhalten. Ferner ließe sich dartun, daß auch an den Elektroden der nämlichen Zersetzungszelle die Reaktionen der Kationen und die der Anionen eines Elektrolyten nach den Valenzwerten verlaufen. Würden sich in den Lösungen III und IV die Anionen Cl und SO_4 abscheiden, so würden sich deren Mengen wie

$$35{,}453 : \frac{32 + 4 . 16}{2}$$

Kommen aber auf die Atommenge des Elementes zweimal, dreimal, viermal 35,453 Gew.-Teile Chlor, so ist das Äquivalentgewicht die Hälfte, bezw. ein Drittel oder ein Viertel des Atomgewichts, und das Element heißt zwei-, drei- oder vierwertig. Da die Molekel Zinkchlorid durch die Formel $ZnCl_2$, die des Wismutchlorids durch die Formel $BiCl_3$, die des Platinchlorids durch die Formel $PtCl_4$ ausgedrückt wird, so sind die Atome Zn, Bi und Pt bezw. 2-, 3-, 4-wertig, und der Valenzwert dieser Metalle beträgt

$$\frac{65{,}38}{2}, \frac{208{,}01}{3}, \frac{194{,}83}{4},$$

wenn die Zähler dieser Brüche die Atomgewichte bedeuten.

Es gibt nun einige Metalle, welche mehrere Chloride bilden können. So bilden die Metalle Kupfer, Eisen und Zinn je zwei Chloride, das Cuprochlorid CuCl und das Cuprichlorid $CuCl_2$, das Ferrochlorid $FeCl_2$ und das Ferrichlorid $FeCl_3$, das Stannochlorid $SnCl_2$ und das Stannichlorid $SnCl_4$. Die Atome dieser Metalle haben demnach zwei Valenzwerte, die für das Kupfer $\frac{63{,}44}{1}$ und $\frac{63{,}44}{2}$, für das Eisen $\frac{56}{2}$ und $\frac{56}{3}$, für das Zinn $\frac{118{,}10}{2}$ und $\frac{118{,}10}{4}$ betragen.

Ähnliches gilt von den Anionen, die zumeist Atomgruppen sind. Die Anionen NO_3, ClO_3 und $C_2H_3O_2$ sind einwertig, denn sie bilden die Säuren HNO_3, $HClO_3$ und $HC_2H_3O_2$. Die Anionen SO_4, SeO_4 und C_2O_4 sind zweiwertig, da die Molekeln der betreffenden Säuren die Formeln H_2SO_4, H_2SeO_4 und $H_2C_2O_4$ haben. Demnach sind die Valenzwerte der NO_3- und SO_4-ionen

$$\frac{14{,}041 + 3 \cdot 16}{1} \text{ und } \frac{32 + 4 \cdot 16}{2}.$$

verhalten. In der Lösung III würden die Kupfer- und Chlormengen im Verhältnis 63,44 : 35,453, in der Lösung IV die Kupfer- und SO_4-mengen im Verhältnis

$$\frac{63,44}{2} : \frac{32 + 4 . 16}{2}$$

stehen. Tatsächlich oxydiert in der Lösung III das Chlor in der Umgebung der Anode das CuCl zu $CuCl_2$, und zwar werden, während 63,44 Gew.-Teile Kupfer an der Kathode gefällt werden, 63,44 + 35,453 Gew.-Teile CuCl in 63,44 + 2 . 35,453 Gew.-Teile $CuCl_2$ übergeführt. In der Lösung IV wird an der Anode Kupfer gelöst, nämlich ebenso viel, als an der Kathode abgeschieden wird. Bestände hier aber die Anode aus Platin, so würde Sauerstoff an derselben frei, und zwar würde sich die Menge des letzteren auf 8 Gew.-Teile in derjenigen Zeit belaufen, in welcher sich 63,44/2 Gew.-Teile Kupfer an der Kathode absetzen.

Nunmehr dürfte der Wortlaut des Faradayschen Gesetzes in der kurzen Fassung, welche ihm H. v. Helmholtz gegeben hat, verständlich sein: Die nämliche Strommenge macht in den verschiedenen Elektrolyten gleichviel Valenzen frei oder führt sie in andere Kombinationen über.

§ 2. Die elektrochemischen Äquivalente.

Es war vorher nur von den Verhältniszahlen der Mengen die Rede, nach denen die Ionen an den Elektroden frei werden. Diese Zahlen aber nehmen absolute Werte an, sobald die Mengen des elektrolysierenden Stromes zahlengemäß bestimmt sind.

Die Einheit der Strommenge, das Coulomb (Coul.), scheidet aus Silberlösungen 1,1181 mg Silber an der Kathode aus. Betrüge also in einem Fall die Gewichtszunahme der letzteren 300 mg, so würden 300/1,1181 = 268 Coul. durch die Zersetzungszelle geflossen sein. Beliefe sich hierbei die Zeitdauer der Elektrolyse auf 10 Min., so hätten die Zelle pro Sek. 0,447 Coul. passiert. Man sagt dann, die angewendete Stromstärke sei 0,447 Ampère (Amp.). Die Stromstärke oder Stromintensität bedeutet also die Anzahl der

Coul., welche pro Sek. durch den (ganzen) Querschnitt der Strombahn gehen. Sind die Elektroden einer Zelle groß, so strömt durch die Einheit der Fläche (1 cm^2 oder 1 dcm^2 oder 1 m^2) eine geringere Strommenge, als wenn bei Anwendung derselben Stromquelle die Elektroden klein sind. Man nennt die Anzahl Coul., die in 1 Sek. die Querschnittseinheit der Strombahn passiert, die Stromdichte. Dieselbe ist an beiden Elektroden gleich, falls diese gleich groß sind. Aber an der kleineren Elektrode einer Zelle ist die Stromdichte größer als an der größeren Elektrode, da durch beide die gleiche Strommenge hindurchgehen muß. Die Stromintensität ist von der Größe der Elektroden in weiten Grenzen unabhängig. Wird bei einem elektrolytischem Versuch die Stromdichte an der einen Elektrode stark abgeändert, indem man die letztere durch eine andere, viel größere oder kleinere Elektrode ersetzt, so kann die Elektrolyse, trotzdem die sonstigen Bedingungen dieselben bleiben, andere Resultate ergeben als zuvor, weil die Anzahl der in der Flächeneinheit der Elektrode zusammentreffenden Ionen erheblich verschieden ist.

Mit den eben erläuterten Begriffen ist die Stromenergie oder Stromarbeit nicht zu verwechseln. Die Einheit der Stromenergie, das Watt, ist gleich dem Produkt 1 Amp. $\times$ 1 Volt, und ein Volt ist die Einheit des Potentials oder der elektromotorischen Kraft, welche die Strommenge von 1 Coul. pro Sek. durch den Widerstand eines Ohms, d. i. durch denjenigen Widerstand zu treiben vermag, welchen ein Quecksilberfaden von 106,3 cm Länge und 1 mm^2 Querschnitt dem Durchfließen der Elektrizität entgegensetzt. Die Größe der elektromotorischen Kraft, welche der in einer elektrolytischen Zelle arbeitenden Stromenergie zukommen muß, läßt das Faradaysche Gesetz unberücksichtigt. Offenbar kann dieselbe und somit der Aufwand an Sromarbeit bei der Elektrolyse verschiedener Elektrolyte sehr verschieden sein, wenn auch gleiche Strommengen dazu gehören, um gleiche Valenzmengen der Ionen an den Elektroden frei zu machen oder in andere Kombinationen überzuführen (Näheres s. Abschn. III, Kap. 6 u. 10). Die Strommenge ist einer Masse vergleichbar, die an sich nicht schwer ist, sondern dies erst wird vermöge der von örtlichen Verhältnissen abhängigen Schwerkraft, die

der elektromotorischen Kraft analog ist. So wie eine Masse erst dann, wenn an ihr eine Kraft, wie die Schwerkraft, wirkt, Arbeit leisten kann, so vermag auch eine Strommenge erst dann zu arbeiten, wenn sie von einer elektromotorischen Kraft in Bewegung gesetzt wird. Gleiche Strommengen werden aber in den elektrolytischen Zellen, wenn in denselben gleiche Valenzmengen verschiedener Ionen eine Umsetzung erfahren sollen, verschiedener elektromotorischer Kräfte bedürfen, und daher werden auch die Mengen der aufzuwendenden Stromenergie verschieden sein.

Da 1 Coul. 1,1181 mg Silber ausfällt, so sind zur Ausfällung der Valenzmenge des Silbers, nämlich 107,938 g,

$$\frac{107,938}{0,0011181} = 96537 \text{ Coul.}$$

erforderlich. Derselben Anzahl Coul. bedarf es daher auch zur Abscheidung oder Überführung einer Valenzmenge irgend eines anderen Ions. Andererseits erhält man die durch 1 Amp. (pro Sek.) in Freiheit gesetzte oder übergeführte Gewichtsmenge (in Grammen ausgedrückt) eines Ions, wenn man die Valenzmenge oder das Äquivalentgewicht desselben durch 96537 dividiert resp. mit 0,0000103588 multipliziert. Die sich so ergebenden Zahlen heißen die elektrochemischen Äquivalente der Elemente oder Atomgruppen. Dieselben sind für die wichtigsten chemischen Elemente auf Grund der von Ostwald[1]) angenommenen Atomgewichte berechnet und in der Tabelle II zusammengestellt. A bedeutet das Atomgewicht, V die Valenz des Atoms, a das Äquivalentgewicht, e das elektrochemische Äquivalent pro Amp.-Sek. in mg (Milligrammen) und E dasselbe pro Amp.-St. in g (Grammen).

Tab. II.

Name des Elementes	Symbol	A	V	a	e	E.
Aluminium . . .	Al	27,08	3	9,0267	0,09351	0,3370
Antimon	Sb	120,29	3	40,0967	0,41535	1,4953
Arsen	As	75,00	3	25,0000	0,25897	0,9323
Blei	Pb	206,911	2	103,4555	1,07165	3,8580

[1]) W. Ostwald. Lehrbuch der allgemeinen Chemie I, 126. 1893.

Name des Elementes	Symbol	A	V	a	e	E
Brom	Br	79,963	1	79,9630	0,82831	2,9819
Cadmium	Cd	112,08	2	56,0400	0,58050	2,0908
Chlor	Cl	35,453	1	35,4530	0,36724	1,3221
Eisen { Ferroverb.	Fe	56,00	2	28,0000	0,29004	1,0442
Eisen { Ferriverb.			3	18,6667	0,19336	0,6961
Gold	Au	197,25	3	65,7500	0,68109	0,2452
Jod	J	126,864	1	126,8640	1,31415	4,7309
Kalium	K	39,136	1	39,1360	0,40540	1,4594
Kupfer { Cuproverb.	Cu	63,44	1	63,4400	0,65715	2,3658
Kupfer { Cupriverb.			2	31,7200	0,32858	1,1829
Magnesium	Mg	24,38	2	12,1900	0,12627	0,4546
Natrium	Na	23,058	1	23,0580	0,23885	0,8599
Nickel	Ni	58,50	2	29,2500	0,30300	1,0908
Platin	Pt	194,83	4	48,7075	0,50455	1,8164
Quecksilber { Merkuroverb.	Hg	200,40	1	200,4000	2,07590	7,4732
Quecksilber { Merkuriverb.			2	100,2000	1,03795	3,7366
Sauerstoff	O	16,00	2	8,0000	0,08287	0,2983
Silber	Ag	107,938	1	107,9380	1,11810	4,0252
Stickstoff	N	14,041	3	4,6803	0,04848	0,1745
Wasserstoff	H	1,0032	1	1,0032	0,010368	0,037325
Wismut	Bi	208,01	3	69,3367	0,71824	2,5857
Zink	Zn	65,38	2	32,6900	0,33863	1,2196
Zinn { Stannoverb.	Sn	118,10	2	59,0500	0,61028	2,2020
Zinn { Stanniverb.			4	29,5250	0,30514	1,1010

§ 3. Messung der Stromstärke mit den Voltametern.

Auf der genauen Proportionalität der Strommenge und der Ionenreaktionen beruht die Messung der Stromintensität (des einen Faktors der Stromarbeit) in den Voltametern. Dieselben sind auch unentbehrlich zur Aichung der bequemeren Strommeßinstrumente, des Galvanometers oder Ampèremeters, deren Konstruktion die Gesetze der Einwirkung des elektrischen Stromes auf Magnete zu Grunde liegen. In den Voltametern werden entweder Metallsalze, wie Kupfersulfat und Silbernitrat, oder verdünnte Schwefelsäure durch den auf seine Intensität zu prüfenden Strom elektrolysiert. Die Apparate der ersten Art enthalten als Anode einen Kupfer- bezw. Silberstab, als Kathode dient eine Platinschale, deren Gewichts-

zunahme nach Verlauf einer gewissen Zeit zu bestimmen ist. Werden z. B. im Silbervoltameter nach 1 Std. 15 Min. 3,05 g Silber abgeschieden, so ist also die Stromstärke

$$i = \frac{3050}{1{,}1181 . 4500} = 0{,}6062 \text{ Amp.}$$

Als Wasserstoffvoltameter ist der HOFMANNsche Apparat mit Platinelektroden (Fig. 5) geeignet. Nach dem Versuch hat man die Flüssigkeitssäulen im Anodenschenkel und im Steigrohr gleich der im Kathodenschenkel zu machen und das Volumen v des Wasserstoffs abzulesen. Letzteres ist dann zunächst nach der Formel

$$V_{0_{760}} = \frac{V(b-h)}{760(1+0{,}00366\,t)},$$

in welcher t die Versuchstemperatur, b den jeweiligen Barometerstand und h die Spannkraft des Wasserdampfes in mm Quecksilber bei jener Temperatur bedeuten, auf 0^0 und 760 mm Barometerstand zu reduzieren. Da ferner nach Tabelle II das elektrochemische Äquivalent des Wasserstoffs $e = 0{,}010368$ mg ist, und diese Gasmenge im Normalzustand den Raum von 0,116 cm^3 einnimmt, so läßt sich die Ampèrezahl i leicht berechnen. Werden z. B. bei 18^0 und 752 mm Barometerstand durch den Strom in 2 Min. 23,6 cm^3 Wasserstoff entwickelt, so ist

$$V_{0_{760}} = \frac{23{,}6\,(752-15{,}357)}{760\,(1+0{,}00366 . 18)} = 21{,}5482 \text{ cm}^3,$$

und da $0{,}116 . 120 . i = 21{,}5482$ ist, so ist

$$i = \frac{21{,}5482}{0{,}116 . 120} = 1{,}548 \text{ Amp.}$$

Zur Benutzung der Voltameter diene ferner die Tabelle III.

Tab. III.

1 Ampère erzeugt	in 1 Sek. 1 Min. 1 Std.	 1,1181 mg Ag 67,0100 „ „ 4026,0000 „ „	 0,3284 mg Cu 19,7000 „ „ 1182,0000 „ „	 0,116 cm³ H 6,960 „ „ 417,000 „ „

§ 4. Die Stromintensitäten bei Stromverzweigungen.

Stehen drei nahezu gleiche Wasserzersetzungsapparate A_1, A_2 und A_3, deren Widerstände nahezu gleich, z. B. 10 Ohm, sind, zur Verfügung, so kann man in wenigen Minuten die Gesetze der Stromverzweigung soweit nur die Stromintensitäten und Widerstände in Betracht kommen, experimentell ableiten, wenn man sich der Versuchsanordnung Fig. 21 bedient.[1]) B ist eine Batterie von 12 Akkumulatoren. Der Widerstand w_2 in der Strombahn bw_2A_2a beträgt 100 Ohm, der Widerstand w_3 in der Strombahn bw_3A_3a 460 Ohm. Das Resultat eines Versuchs ergab in A_1 42,5 in A_2 34,5 und in A_3 7,5 cm³ Knallgas. Daraus folgt

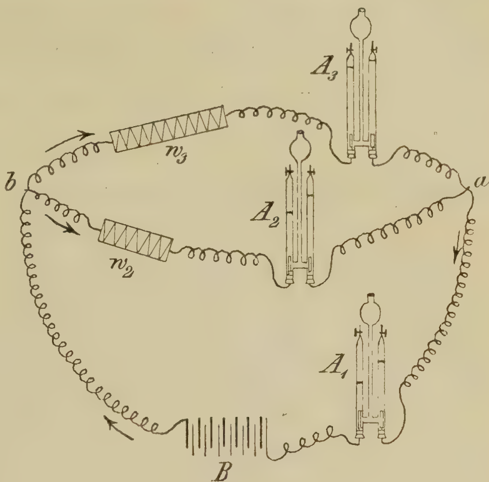


Fig. 21.

$$i_1 = i_2 + i_3,$$

wenn i_1 die Strommenge in der Bahn aA_1Bb, i_2 diejenige in der Bahn bw_2A_2a und i_3 diejenige in der Bahn bw_3A_3a bedeutet. Bezeichnet man ferner den gleichen Widerstand der Zersetzungsapparate mit W, so muß die Gleichung

$$i_2(w_2 + W) = i_3(w_3 + W)$$

gelten. In der Tat wird dieselbe durch die Versuchsergebnisse ungefähr bestätigt, denn es ist $i_2(w_2 + W) = 379{,}5$ und $i_3(w_3 + W) = 352{,}5$. Die Differenz ist dadurch bedingt, daß die Apparate A_1, A_2 und A_3 nicht genau gleich sind.

[1]) Grätz, die Elektrizität und ihre Anwendungen 1895, S. 127.

Ferner muß den Gesetzen gemäß

$$i_2 = i_1 \frac{w_3 + W}{w_2 + W + w_3 + W} = 42{,}5 \frac{460 + 10}{100 + 10 + 460 + 10} = 34{,}425$$

und

$$i_3 = i_1 \frac{w_2 + W}{w_2 + W + w_3 + W} = 42{,}5 \frac{100 + 10}{100 + 10 + 460 + 10} = 8{,}032$$

sein, wie es auch der Versuch mit geringen Abweichungen zeigt.

§ 5. Erklärung des Faradayschen Gesetzes durch die Helmholtzsche Theorie.

In seiner zu London am 5. April 1881 gehaltenen Faraday-Rede hat H. v. Helmholtz für die von dem Faradayschen Gesetz umfaßten Tatsachen eine Erklärung gegeben und hierdurch einen wesentlichen Beitrag zum Aufbau der neuen elektrochemischen Theorie geliefert.

Er nimmt an, daß **jeder Valenzwert eines elementaren oder zusammengesetzten Ions mit der nämlichen Elektrizitätsmenge, die gleichsam wie ein elektrisches Atom sich nicht weiter teilen läßt, geladen ist**, und zwar derjenige der Kationen mit positiver, derjenige der Anionen mit negativer Elektrizität. Da in der Molekel eines Elektrolyten die Anzahl der Valenzmengen der Kationen stets gleich derjenigen der Anionen ist, so ist die gesamte Lösung des Elektrolyten elektrisch neutral. Sobald nun die Pole einer Stromquelle an die Elektroden einer Zersetzungszelle angeschlossen sind, werden die Kationen von der Kathode (— Pol), die Anionen von der Anode (+ Pol) angezogen. Liegt die Möglichkeit vor, daß die Ionen frei werden, so geschieht dies bei gehöriger Klemmenspannung, und zwar immer nur an den Elektroden, nicht durch die ganze Masse des Elektrolyten. Der Vorgang der Entionisierung besteht darin, daß die Ladungen der Ionen durch die den Elektroden seitens des Stromes zugeführten Elektrizitätsmengen der entgegengesetzten Art neutralisiert werden. Dies ist der Fall bei der Abscheidung der Schwermetalle an der Kathode, sowie des Chlors an der Anode, wenn sie indifferent ist. Vermag aber das Anion im freien Zustand nicht

zu existieren, muß es also als Ion in der Lösung verbleiben, so wird die äquivalente Menge des Anodenmetalles positiv geladen und so in den Ionenzustand versetzt. In diesem Fall geht also positive Elektrizität an der Anode in den Elektrolyten über, und zwar der Menge nach so viel, als an der Kathode infolge der Entionisierung der Kationen den Elektrolyten verläßt. Löst z. B. das SO_4-ion an einer Kupferanode 1 Gramm-Atom Kupfer (63,44 g) auf, so werden hier zwei positive Ladungsmengen, d. h. 2×96537 Coul., dem Kupfer übertragen, und die Gramm-Atommenge des vorher metallischen Kupfers nimmt Ionengestalt an. Wenn somit eine Kupfersulfatlösung zwischen Kupferelektroden elektrolysiert wird, bildet der Strom an der Anode durch Ladung der metallischen Kupferatome neue Kationen, und an die Kathode wird dieselbe positive Elektrizitätsmenge abgegeben, wobei die Kationen zu metallischen Atomen entionisiert werden. Reagieren ferner die Ionen auf das Wasser, so werden aus den Molekeln des letzteren auf Kosten des elektrolysierenden Stromes Hydroxyl- oder Wasserstoffionen gebildet, und zwar an der Kathode negative OH-ionen und an der Anode positive H-ionen. Wenn demnach das Anion SO_4 an einer Platinanode erscheint, so verläuft der Prozeß so, wie wenn aus einer Wassermolekel zwei Wasserstoffatome positiv geladen werden, und das Sauerstoffatom frei wird; und tritt ein Kalium- oder Natriumion an der Kathode auf, so wird hier je ein Hydroxyl (OH) negativ geladen und übernimmt die Rolle des zu dem Ion eines Alkalimetalles gehörigen Anions, während ein Wasserstoffatom an der Kathode entbunden wird. Bei denjenigen Metallen, deren Atome mit verschiedener Valenz auftreten, kann endlich, wenn der Elektrolyt und die Elektrodensubstanz es zulassen, einerseits der Fall eintreten, daß die mit höherer Valenz ausgestatteten Kationen an der Kathode nur einen Teil ihrer Ladung verlieren (aus Merkur**i**ionen werden Merkur**o**ionen), und daß andererseits an der Anode Kationen von niedrigerer Valenz höher geladen werden (aus Ferr**o**ionen werden Ferr**i**ionen). Allgemein gesagt, werden also vom Elektrolyten an die Kathode solche Mengen positiver Elektrizität abgegeben, oder durch den Strom an der Kathode solche Mengen negativer Elektrizität dem Elektrolyten zugeführt, als die Anode negative Elektrizität

aus dem Elektrolyten empfängt oder positive Elektrizität diesem zuleitet.

So hat es H. v. HELMHOLTZ anschaulich gemacht, worin der Vorgang der Elektrizitätsleitung durch einen Leiter zweiter Ordnung, der nach Obigem immer eine chemische Verbindung sein muß, besteht. Gleichzeitig hat er aber auch durch die Annahme, daß einer Valenzmenge jedes Ions die gleiche Elektrizitätsmenge anhaftet, erklärt, warum die durch gleiche Strommengen hervorgerufenen chemischen Veränderungen immer in äquivalenten Gewichtsverhältnissen erfolgen. Ferner ist es verständlich, wieso isomere Ionen von verschiedener Qualität, z. B. von verschiedener Farbe, sein können, wieso also das Ferroion grün, das Ferriion gelbrot, ferner das MnO_4-ion der Übermangansäure, $HMnO_4$, violett, und das MnO_4-ion der Mangansäure, H_2MnO_4, grün ist. Die Qualitäten hängen eben von dem Energieinhalt der Ionen ab, und dieser wird wiederum durch die Zahl der Valenzen, also auch durch die Ladungsmengen bedingt. (Näheres s. I. Abschnitt, 5. Kapitel.)

Die einem Wasserstoffion zukommende positive Ladung kann man annähernd berechnen, wenn man bedenkt, daß 1 mg Wasserstoff durch 96,537 Coulomb ausgeschieden wird, und auf Grund gewisser Tatsachen annimmt, daß diese Wasserstoffmenge $1{,}2 \cdot 10^{21}$ Atome enthält. Ein Wasserstoffion muß demnach mit $96{,}537 : (1{,}2 \cdot 10^{21}) = 8 \cdot 10^{-20}$ Coulomb $= 8 \cdot 10^{-21}$ absoluten Einheiten geladen sein, und diese Größe würde allgemein als die absolute Valenzladung angesehen werden müssen.

Unentschieden bleibt freilich noch, wie man sich den Vorgang der Neutralisation der Ionen an den Elektroden des näheren zu denken hat. Hierüber bestehen zwei Ansichten. Entweder wird das Ion nach Abgabe der ihm gehörigen Ladung wirklich elektrizitätslos, oder es wird infolge des an der Elektrode stattfindenden Verbrauchs der doppelten Ladungsmenge mit der entgegengesetzten Ladung versehen, um mit einem noch nicht veränderten Ion zu einer Molekel aus zwei entgegengesetzt geladenen Atomen (z. B. $H_2 = H + H -$) zusammenzutreten. Die letztere Annahme ist mit der jetzt allgemein anerkannten Einatomigkeit der Metallmolekeln schwer

zu vereinigen und führt überhaupt schließlich dazu, wie Berzelius tat, elektrische und chemische Energie zu identifizieren. Da aber unser Wissen über das Wesen beider Energieformen noch sehr lückenhaft ist, so ist es zu empfehlen, sich der ersteren Hypothese anzuschließen, die übrigens einfacher ist und bei den obigen Auseinandersetzungen bereits zugrunde gelegt wurde.[1])

---

3. Kapitel.

Die Überführungszahlen von Hittorf.

Wenn ein nicht zu starker Strom zwischen Kupferelektroden durch eine Kupfersulfatlösung geht, so scheint keine weitere Veränderung einzutreten, als daß das Kupfer mit dem positiven Strom von der Anode zur Kathode wandert, die Anode also so viel an Kupfer verliert, als die Kathode an Gewicht zunimmt. Indessen beobachtet man, wofern man die Elektroden nach längerem Stromdurchgang mit einem Galvanoskop verbindet, einen von der Zersetzungszelle gelieferten Sekundärstrom, welcher der Richtung des Primärstromes entgegengesetzt ist. Der Sekundärstrom kann nun nicht, wie es bei der Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure zwischen Platinelektroden der Fall ist, von Gasen herrühren, da solche bei hinreichend schwachem Primärstrom an jenen Kupferelektroden nicht erscheinen. Es muß daher der Primärstrom in der Kupfersulfatlösung selbst noch gewisse Veränderungen bewirkt haben, die den Sekundärstrom bedingen. Man erkannte bald, daß dieselben darin bestehen, daß die Konzentration der Lösung an der Anode zunimmt und an der Kathode abnimmt, wobei aber der Gesamtgehalt der Lösung an Kupfersulfat konstant bleibt.

Diese Erscheinungen können mittels des Apparates Fig. 22 leicht sichtbar gemacht werden. Ein 30 cm langes und 3 cm

---

[1]) Vergl. H. Kauffmann, Über elektrisch konjugierte Valenzen, Habilitationsschrift, Stuttgart, 1898.

weites Glasrohr ist an den beiden Enden mit Pfropfen verschlossen, durch welche die dicken Zuleitungsdrähte *a* und *k*, an welche durchlöcherte Kupferelektroden angenietet sind, befestigt werden. Letztere sind 2 cm voneinander entfernt. Das Niveau der mit etwas Salpetersäure versetzten, konzentrierten Kupfersulfatlösung befindet sich $1^1/_2$ cm oberhalb der Kathode und ist besonders zu markieren. Die dem Beobachter abgewendete Hälfte der Röhre ist mit einer rotgefärbten Gelatinelösung wiederholt zu bestreichen, so daß das Licht einer hinter der Röhre auf- und abbewegten Kerzenflamme nur oberhalb des Flüssigkeitsniveaus gesehen, unterhalb desselben vollkommen absorbiert wird. Schließt man nun die Pole einer Batterie aus 2 Akkumulatoren an, so nimmt man an der Kathode aufsteigende, an der Anode absteigende Schlieren wahr. Nach 20 Min. bereits schimmert das Kerzenlicht durch die obere, immer heller werdende Partie des Elektrolyten deutlich hindurch, und nach 40 Min. ist hier die Entfärbung fast vollständig.

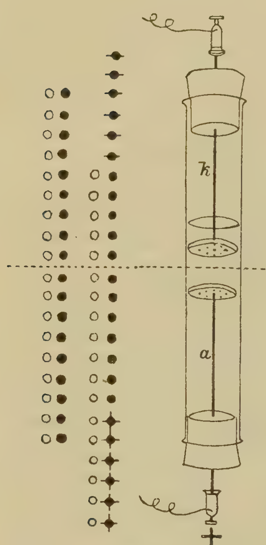


Fig. 22.

In den Jahren 1853—1859 hat Hittorf diese an den Elektroden auftretenden Änderungen der Konzentrationen bei sehr vielen Elektrolyten quantitativ studiert.[1]) Die Resultate seiner mühevollen, musterhaften Untersuchungen erfuhren bei den damaligen Physikern nicht die ihnen gebührende Würdigung. Erst der Neuzeit ist es vorbehalten gewesen, sie in ihrer ganzen Bedeutung zu erkennen und für die Theorie der Stromleitung zu verwerten.

Hittorf elektrolysierte die Salzlösungen in Gefäßen, deren Kathodenabteil sich von dem Anodenabteil derartig trennen ließ, daß eine Mischung der Flüssigkeitsinhalte ver-

---

[1]) W. Hittorf, Über die Wanderungen der Ionen. 1. u. 2. Teil. Ostwalds Klassiker Nr. 21 u. 23.

mieden wurde In dem Stromkreis befand sich noch ein Silbervoltameter. Nach der Elektrolyse wurde der Inhalt des Kathodenabteils quantitativ untersucht, und das Ergebnis mit der Analyse eines gleichen Volumens der der Elektrolyse nicht unterworfenen Lösung verglichen. Zur weiteren Orientierung möge einer der HITTORFschen Versuche[1]) näher betrachtet werden. Die angewendete Kupfersulfatlösung enthielt auf 1 g kristallisierten Vitriols 24,99 g Wasser. Die Kathode im oberen Raum des zerlegbaren Gefäßes bestand aus Platin, die Anode im unteren aus Kupfer. Das den Kathodenraum ausfüllende Volumen der Lösung ergab bei der quantitativen Analyse

vor der Elektolyse	0,6765 g CuO
nach der Elektrolyse	0,5118 „ „
es verlor also . . .	0,1647 g CuO = 0,1315 g Cu.

An der Kathode wurden nach der Messung im Voltameter während der Elektrolyse 0,2043 g Cu gefällt. Folglich waren 0,2043—0,1315 = 0,0728 g Cu aus dem Anoden- in den Kathodenraum gewandert. Wäre also 1 g Cu gefällt worden, so würden 0,356 g Cu nach oben transportiert sein. 0,356 nennt HITTORF die Überführungszahl des Kupfers.

Da im Kupfersulfat auf 63,44 Gew.-Teile (Atomgewicht) Kupfer 96 Gew.-Teile SO_4 (Gewicht des SO_4-radikals) kommen, so werden für je 100 Gew.-Teile ausgeschiedenen Kupfers $96 \times 100/63,44$ Gew.-Teile SO_4 im Kathodenraum verfügbar. Die 35,6 Gew.-Teile des herbeigewanderten Kupfers nehmen $96 \times 35,6/63,44$ Gew.-Teile SO_4 in Anspruch. Es müssen sich also in der Zeit, in welcher 35,6 Gew.-Teile Kupfer nach oben treten,

$$\frac{96}{63,44}(100—35,6) = \frac{96}{63,44} \cdot 64,4 \text{ Gew.-Teile } SO_4$$

nach unten begeben. Nun repräsentieren 35,6 Gew.-Teile Kupfer 35,6/63,44 Cu-ionen, und $96 \times 64,4/63,44$ Gew.-Teile SO_4 entsprechen der Anzahl nach 64,4/63,44 SO_4-ionen. Demnach verhalten sich die Zahlen der nach entgegengesetzten Richtungen wandernden Cu- und SO_4-ionen wie 35,6 : 64,4. Die Bewegung der Ionen in einem Volumteil des Elektrolyten

[1]) *l. c.* S. 18. 1. Teil.

erfolgt also ungefähr in der Weise, daß sich in der Zeit, in welcher 1 Cu-ion an die Kathode wandert, 2 SO_4-ionen nach der Anode bewegen. 0,644 muß die Überführungszahl des SO_4-ions sein.

Da die beiden Ionenarten eines Elektrolyten im allgemeinen mit verschiedenen Geschwindigkeiten wandern, so könnte man meinen, daß die schneller wandernden Ionen sich in dem betreffenden Abteil anhäufen und daselbst der Anzahl nach den anderen Ionen überlegen sein müßten. Indessen würde sich dann in diesem Teil des Elektrolyten freie Elektrizität ansammeln, was von vornherein ausgeschlossen ist. Die Ionenverschiebungen dürfen immer nur so stattfinden, daß in einem Volumteil der Lösung die Anzahl der positiven Elektrizitätseinheiten gleich ist derjenigen der negativen. Daß dieser Forderung im Fall der Elektrolyse des Kupfersulfats trotz der so verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeiten beider Ionen genügt wird, wird man begreifen, wenn man auf das der Fig. 22 beigegebene Schema achtet, welches gleichzeitig die jenem Hittorfschen Versuch entsprechenden Konzentrationsänderungen anschaulich darstellen soll. Die weißen Kugeln ○ bedeuten die Anionen, die schwarzen • die Kationen. Der horizontale Strich scheidet die Kathoden- von der Anodenschicht. Vor der Elektrolyse ist die Lösung gleichmäßig, und es mögen in beiden Schichten je 9 Kationen und 9 Anionen vorhanden sein. Nach einer gewissen Zeit der Stromwirkung seien an der Kathode 6 Kupferatome -•- ausgeschieden, und an der Anode ebensoviele Cu-ionen -+- geschaffen. Während sich aber an der Kathodenseite nur 5 Cu-ionen und 5 SO_4-ionen befinden, sieht man an der Anodenseite außer den 6 ergänzten Sulfatmolekeln $CuSO_4$ noch 7 Cu-ionen und 7 SO_4-ionen. Würde während der Elektrolyse nur eine Wanderung der Anionen erfolgt sein, so hätte man in der Anodenschicht im ganzen $9 + 6 = 15\ CuSO_4$ und in der Kathodenschicht $9 - 6 = 3\ CuSO_4$ finden müssen. Wenn andererseits nur die 6 Cu-ionen von der Anoden- nach der Kathodenschicht zu den hier disponibel gewordenen 6 SO_4-ionen gewandert wären, so wären in beiden Schichten wieder je 9 Cu-ionen und 9 SO_4-ionen vorhanden gewesen, wie vor der Elektrolyse. Tatsächlich aber befinden sich 5 Cu-ionen und

5 SO_4-ionen an der Kathode, 7 + 6 Cu-ionen und 7 + 6 SO_4-ionen an der Anode. Also sind gleichzeitig beide Arten der Ionen, die Cu-ionen nach der Kathode, und die SO_4-ionen nach der Anode transportiert, und zwar 2 Cu-ionen von unten nach oben, und 4 SO_4-ionen von oben nach unten. Auf je 6 an der Kathode frei werdende Kupferatome kommen mithin 2 Cu-ionen, die nach oben befördert werden. Oben werden also 4 SO_4-ionen disponibel, sie gehen nach unten, wo dann 6 SO_4-ionen (die anderen beiden rühren von dem Fortgang der 2 Cu-ionen her) vorhanden sind, für welche auf Kosten der Anode 6 Cu-ionen + geschaffen werden müssen. Von 6 Wegstrecken legt folglich ein Cu-ion je 2, und ein SO_4-ion je 4 zurück, ohne daß ein Überschuß der positiven oder negativen Elektrizität auftritt.

Bedeutet n die Überführungszahl des Anions, so ist 1 — n die des Kations. Das Verhältnis (1 — n) : n ist dann das Verhältnis der Geschwindigkeiten u und v, mit denen sich die Kationen bezw. Anionen im Elektrolyten bewegen. Es gilt somit die Beziehung

$$\frac{u}{v} = \frac{1 - n}{n}.$$

Den Wert u/v für die Ionengeschwindigkeiten eines Elektrolyten durch die Überführungszahlen ermittelt zu haben, ist das wesentlichste Ergebnis jener HITTORFschen Untersuchungen.

Das Verhältnis u/v hat sich nach HITTORF von der an den Elektroden herrschenden Potentialdifferenz und innerhalb gewisser Grenzen der Konzentration der Lösungen auch von dieser unabhängig erwiesen. Der Einfluß der Temperatur zeigte sich unerheblich, wenn bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet wird. Bei gesteigerter Temperatur dagegen verschwindet der Unterschied von u und v mehr und mehr.

Das folgende Kapitel führt zur Kenntnis der Summe u + v und mit Hilfe des Wertes u/v zu den Größen u und v selbst.

---

4. Kapitel.

Das Gesetz von Kohlrausch.

§ 1. Messung des Widerstandes elektrolytischer Lösungen.

In seinen Abhandlungen über die Wanderungen der Ionen hatte HITTORF wiederholt darauf hingewiesen, daß die Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit der Elektrolyte, d. h. des reziproken Wertes des spezifischen Widerstandes derselben, weitere Aufschlüsse über das Wesen der Elektrolyse ergeben müßte. Da aber beim Durchgang des Stromes durch einen Elektrolyten meistens Gase auftreten, und durch diese eine elektromotorische Gegenkraft erregt wird (s. III. Abschnitt, 6. Kapitel), deren Größe Schwankungen unterworfen ist, so fehlte es lange Zeit an einer brauchbaren Methode zur Messung des Widerstandes der Lösungen. Erst 1880 ist eine solche von F. KOHLRAUSCH gefunden worden. Sein Verfahren ist im Prinzip dasselbe, nach welchem die Widerstände von Metallen mittels der WHEATSTONEschen Anordnung bestimmt werden. Doch wird die Wirkung der Polarisation durch Benutzung eines von einem Induktionsapparat gelieferten Wechselstromes eliminiert, und im Brückendraht statt eines Galvanometers ein Telephon, welches durch das Tonminimum die Stromlosigkeit im Brückendraht angibt, als Indikator angewendet. In der Zelle befindet sich die zu prüfende Lösung zwischen platinierten Platinelektroden.

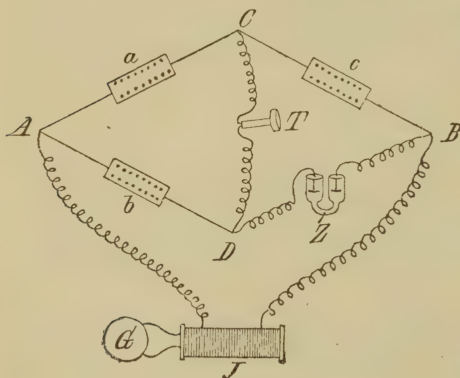


Fig. 22a.

Durch die Fig. 22a wird diese Meßmethode nur ganz schematisch erläutert. *G* ist eine Akkumulatorzelle, welche

den Induktionsapparat *J* betreibt. *ABCD* ist das Parallelogramm der Stromverzweigung. *a*, *b* und *c* sind Rheostaten. Die Widerstände in *a* und *b* bleiben unverändert, sie mögen sich verhalten wie 1 : 100. *Z* ist die mit dem zu prüfenden Elektrolyten gefüllte Zersetzungszelle. Verändert man nun den Widerstand *c* so lange, bis das in der Brücke *CD* befindliche Telephon *T* schweigt, so ist der Widerstand in *Z* das Hundertfache von dem in *c*.

Das Tonminimum im Telephon wird mit befriedigender Genauigkeit ermittelt, wenn die Elektroden nach den Angaben von Lummer und Kurlbaum (s. I. Abschnitt, 1. Kapitel, § 7) platiniert sind. Die Kohlrauschsche Methode hat hierdurch erheblich an Zuverlässigkeit gewonnen. Trotzdem hat man vielfach versucht, die Gleichstrommethode (mit Galvanometer), wie sie zur Bestimmung der Widerstände der Leiter erster Ordnung üblich ist, auch für die Elektrolyte anwendbar zu machen. So empfiehlt Malmström[1]) als Zersetzungszellen Kapillarröhren. Sowohl der Widerstand als auch die Potentialdifferenz der an den Enden des Flüssigkeitsfadens befindlichen Elektroden sind dann so groß, daß die elektromotorische Gegenkraft wenig zur Geltung kommt.

§ 2. Die Leitfähigkeit der Elektrolyte.

Die mit dem Kohlrauschschen Apparat ausgeführten Messungen ergeben den Widerstand w des Elektrolyten, wie er den Dimensionen der angewendeten Zelle Z entspricht. Um aus der Zahl w den spezifischen Widerstand *s* zu finden, d. h. die Anzahl der Widerstandseinheiten eines Flüssigkeitsfadens von normalen Dimensionen (1 m Länge und 1 mm^2 Querschnitt), verglichen mit einem gleich großen Queck silberfaden,[2]) ist noch die Kapazität der Zelle Z zu bestimmen. Man versteht darunter den Widerstand W, den in der Versuchszelle Z eine Normalflüssigkeit (z. B. 5-prozentige Kalium-

[1]) Ztschr. f. physikal. Chem. 22, 331. 1897.

[2]) Daß die für Elektrolyte ermittelten Widerstände sämtlich auf Quecksilbereinheiten bezogen sind, ist ein Mangel, da den sonstigen Messungen der Elektrizitätslehre das Ohm zu Grunde gelegt ist, und man daher jene Werte durch Multiplikation mit der Zahl 0,94 auf Ohm umzurechnen hat. Siehe Kohlrausch, Holborn u. Diesselhorst, Wied. Ann. 64, 417—455. 1898.

chloridlösung) zeigt, deren spezifischer Widerstand S durch Benutzung von Zellen meßbarer Dimensionen ein für allemal festgestellt ist.[1]) Es verhält sich dann $S : W = s : w$.

Den reziproken Wert des spezifischen Widerstandes bezeichnet man als die spezifische Leitfähigkeit *L*,

$$L = {}^1/s.$$

Sie ist gleich der in Metern ausgedrückten Länge eines 1 mm^2 dicken Fadens des betreffenden Elektrolyten, welcher den Widerstand einer Quecksilbereinheit zeigt. Da ferner nach dem Ohmschen Gesetz zwischen der Stromstärke i eines Leiterstückes, der Potentialdifferenz π an den Enden desselben und dem Widerstand s (falls der Leiter 1 m lang und 1 mm^2 dick angenommen, und s in Ohm gemessen ist) die Beziehung $i = \pi/s$ besteht, so ist

$$\frac{i}{\pi} = \frac{1}{s} = L.$$

Es würde also *L* auch die Stromstärke in Amp. bezeichnen, mit welcher ein Strom den Flüssigkeitsfaden von normalen Dimensionen durchfließt, wenn an den Enden die Potentialdifferenz von 1 Volt besteht.

Die Leitfähigkeit elektrolytischer Lösungen ist weit geringer als die der Metalle. Zur Orientierung diene Tabelle IV, die nach den Messungen von Kohlrausch und Grotrian zusammengestellt ist. Unter 1 ist der in Wasser gelöste Elektrolyt, unter 2 der Prozentgehalt p der Lösung, unter 3 der Widerstand r eines Kubikzentimeters der Lösung bei 18° in Ohm, unter 4 die Leitfähigkeit *l* bei 18°, auf Quecksilber = 10000000 bezogen, und unter 5 die Zunahme $\triangle l$ derselben pro Temperaturgrad in Prozenten von *l*.

Demnach ist der Widerstand eines 30 m langen Fadens einer 10-prozentigen Kupfersulfatlösung so groß als der eines 550000 km langen Kupferdrahtes von demselben Querschnitt.

Da nun im Hinblick auf das Faradaysche Gesetz anzunehmen war, daß ein die Leitfähigkeit der verschiedenen

---

[1]) Hierbei ist das Gesetz zu beachten, daß der Widerstand der Länge des Leiters direkt und dem Querschnitt desselben umgekehrt proportional ist.

Tab. IV.

1	2	3	4	5
Elektrolyt	p	r	l	$\triangle l$
H_2SO_4	5	4,8	195	1,21
"	30	1,4	691	1,62
HCl	5	2,5	369	1,59
"	10	1,6	590	1,57
"	20	1,3	713	1,55
"	30	1,5	620	1,53
NaCl	5	15,0	63	2,20
"	10	8,3	113	2,10
"	15	6,1	153	2,10
"	25	4,7	200	2,30
NaOH	17	2,9	326	—
$CuSO_4$	5	53,3	18	2,20
"	10	31,4	30	2,20
Quecksilber . .		0,0000943	10 000 000	
Kupfer		0,0000017	550 000 000	

Elektrolyte beherrschendes Gesetz sich nicht ableiten ließe, solange die Konzentration der Lösungen nur in Prozenten bestimmt wird, so bezog Kohlrausch die Werte von L auf äquimolekulare Lösungen. Es ergab sich so die molekulare Leitfähigkeit λ. Ein Beispiel wird diesen Begriff verständlicher machen. Für eine Kaliumchloridlösung, welche in 100 cm^3 5 g des Salzes enthält, sei bei 0^0 s = 160256 Quecksilbereinheiten ermittelt. Dann ist $L = 62{,}4 . 10^{-7}$. Da nun 5 g Kaliumchlorid in 100 cm^3 der Lösung enthalten sind, so wäre bei gleicher Konzentration 1 g-Molekel KCl, nämlich 74,5 g, in 1490 cm^3 gelöst. Aus dem Werte für L folgt nun, daß die Leitfähigkeit von 1 cm^3 jener Lösung $62{,}4 . 10^{-3}$ (denn L bezieht sich auf einen Flüssigkeitsfaden von 1 m Länge und 1 mm^2 Querschnitt), und also $\lambda = 62{,}4 . 1490 . 10^{-3} = 93$ ist. Befänden sich also in der Zelle 1490 cm^3 jener Lösung zwischen zwei Elektroden, die 1490 cm^2 groß und 1 cm voneinander entfernt wären, so würde sich als Widerstand $^1/_{93}$ Quecksilbereinheit ergeben. Man schreibt für die molekulare Leitfähigkeit einer Kaliumchloridlösung, die in 1,49 Litern 1 g-Molekel Salz enthält, $\lambda_{1,49} = 93$. Bedeutet allgemein V die

Anzahl Liter, in welchen 1 g-Molekel des Elektrolyten vorhanden ist, so ist

$$\lambda_V = L . V . 10^7.$$

Nach den Untersuchungen von KOHLRAUSCH hat sich nun für Kaliumchloridlösungen verschiedener Konzentration bei 18° ergeben:

Tab. V.

74,5 g KCl auf:	s	L	λ
0,33 Liter	0,00399 . 10^7	250,000 . 10^{-7}	82,7
1 „	0,01088 . 10^7	91,900 . 10^{-7}	91,9
2 „	0,02087 . 10^7	47,900 . 10^{-7}	95,8
10 „	0,09360 . 10^7	10,500 . 10^{-7}	104,7
100 „	0,87184 . 10^7	1,150 . 10^{-7}	114,7
1000 „	8,38223 . 10^7	0,119 . 10^{-7}	119,8

Aus diesen Zahlen ersieht man, daß die spezifische Leitfähigkeit eines Elektrolyten mit Abnahme der Konzentration abnimmt, aber nicht so schnell als diese, denn z. B. L_{10} ist größer als der zehnte Teil von L_1. Ergänzt man daher den 10. Teil eines Flüssigkeitsfadens durch Hinzufügung von reinem Wasser auf die ganze Länge des Fadens, so wird die Leitfähigkeit nach der Verdünnung nicht auf 0,10, sondern etwa nur auf 0,11 des vorherigen Wertes vermindert; oder löst man dieselbe Menge KCl das eine Mal in 1 Liter, das andere Mal in 10 Litern Wasser und bringt die erste Lösung zwischen 1000 cm² großen, die zweite zwischen 10000 cm² großen und 1 cm voneinander entfernten Elektroden, so ist die Leitfähigkeit im letzteren Fall größer. Infolge zunehmender Verdünnung wird also eine Lösung derartig verändert, daß sie den Strom besser leitet, als man erwarten sollte. Es hat sich, im Sinne der im nächsten Kapitel zu erörternden Theorie von ARRHENIUS, die relative Zahl der aktiven Molekeln vermehrt. Dieselbe Erscheinung kommt für die sämtlichen obigen Werte von λ zum Ausdruck. Aus diesen ergibt sich also der Satz: Die molekulare Leitfähigkeit eines Elektrolyten wächst mit der Verdünnung und erreicht bei einer bestimmten Grenze das Maximum λ_∞.

§ 3. Das Kohlrauschsche Gesetz der unabhängigen Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen.

Indem Kohlrausch die Differenzen der bei starken Verdünnungen gefundenen Werte von λ einerseits für zwei Elektrolyte mit einem gemeinsamen Anion und verschiedenen Kationen, anderseits für zwei Elektrolyte mit einem anderen gemeinsamen Anion und denselben verschiedenen Kationen berechnete, fand er diese Werte, wie ein unten folgendes Beispiel ergeben wird, nahezu konstant. Er schloß daraus, daß der Wert λ_∞ eines Elektrolyten sich additiv aus zwei Konstanten zusammensetze, die nichts anderes bedeuten können als die Wanderungsgeschwindigkeiten u und v der Ionen. Unter dieser Voraussetzung stellte er die Gleichung auf

$$\lambda_\infty = u + v.$$

Die Berechnung der Größen u und v ist aber nunmehr leicht ausführbar. Da $u : v = (1 - n) : n$ ist, wo n die Hittorfsche Überführungszahl des Anions bedeutet, so ist $u = (1 - n)\lambda_\infty$ und $v = n\lambda_\infty$. Für Kaliumchlorid z. B. ist bei 25^0 $\lambda_\infty = u + v = 140$, $u : v = 0{,}491 : 0{,}509$, folglich $u_K = 68{,}6$ und $v_{Cl} = 71{,}4$.

In der Tabelle VI (s. S. 62) sind unter I einige Elektrolyte, unter II die (meistens von Hittorf herrührenden) Überführungszahlen der Kationen, unter III die von Kohlrausch für die Temperatur von 18^0 ermittelten Werte λ_∞ und unter IV und V die berechneten Werte von u und v verzeichnet.

Bildet man in der oben angegebenen Weise die Differenzen der λ_∞-Werte, z. B.

$$\left.\begin{array}{l}\lambda_{KCl} - \lambda_{NaCl} = 19 \\ \lambda_{KOH} - \lambda_{NaOH} = 20\end{array}\right\} \text{ und } \left.\begin{array}{l}\lambda_{KNO_3} - \lambda_{AgNO_3} = 12 \\ \lambda_{KClO_3} - \lambda_{AgClO_3} = 14\end{array}\right\},$$

so ergeben je zwei Differenzen nahezu konstante Zahlen und daraus folgt, daß nicht allein jedem Anion, sondern auch jedem Kation eine (nur noch von der Temperatur abhängige) Konstante v bezw. u zukommen muß, welche die Wanderungs-

Tab. VI.

I. Elektrolyt	II. 1—n	III. λ_∞ bei 18°	IV. u bei 18°	V. v bei 18°
KCl	0,491	122	K— 59,9	Cl— 62,1
KNO_3	0,513	121	K— 62,0	NO_3— 58,9
$KClO_3$	0,546	115	K— 62,8	ClO_3— 52,2
K_2SO_4	0,501	256	K— 64,0	$\frac{1}{2}SO_4$— 63,8
KOH	0,260	220	K— 57,2	OH—162,8
$NaCl$	0,376	103	Na— 38,7	Cl— 64,3
$NaNO_3$	0,387	98	Na— 37,9	NO_3— 60,1
$NaOH$	0,160	200	Na— 32,0	OH—168,0
$AgNO_3$	0,474	109	Ag— 51,7	NO_3— 57,3
$AgClO_3$	0,499	101	Ag— 50,4	ClO_3— 50,7
$MgSO_4$	0,251	216	$\frac{1}{2}$Mg— 27,1	$\frac{1}{2}SO_4$— 80,9
$ZnSO_4$	0,240	216	$\frac{1}{2}$Zn— 26,0	$\frac{1}{2}SO_4$— 82,0
$CuSO_4$	0,356	220	$\frac{1}{2}$Cu— 39,1	$\frac{1}{2}SO_4$— 71,0
HCl	0,837	350	H—293,0	Cl— 58,0
H_2SO_4	0,794	740	H—293,0	$\frac{1}{2}SO_4$— 76,2

geschwindigkeit des Ions bezeichnet. Wenn aber diese additive Eigenschaft der molekularen Leitfähigkeit wirklich zurecht besteht, so muß ferner das für einen Elektrolyten empirisch ermittelte λ_∞ übereinstimmen mit der Summe der Mittelwerte von u und v, welche aus den empirischen Daten von n und λ_∞ anderer Elektrolyte berechnet sind. Diese Mittelwerte sind nach der Tabelle VI folgende:

bei 18°:

	H	K	Na	Ag	$\frac{1}{2}$Mg	$\frac{1}{2}$Zn	$\frac{1}{2}$Cu
u =	293	60,7	38,3	51,0	27,1	26,0	39,1
	OH	Cl	ClO_3	NO_3	$\frac{1}{2}SO_4$		
v =	165	63,2	51,4	58,8	74,7.		

Ostwald nimmt nachstehende Werte an:

bei 25°:

	H	K	Na	Ag
u =	325	70,6	49,2	59,1
		Cl	ClO_3	NO_3
v =		70,2	58,1	65,1.

Die Bedeutung dieser Zahlen für die Berechnung von λ_∞ ist aus der folgenden Tabelle VII ersichtlich.

Tab. VII.

Elektrolyt	λ_∞ bei 18° $= u + v$	λ_∞ bei 18° beobachtet	λ_∞ bei 25° $= u + v$	λ_∞ bei 25° beobachtet
KCl	123,9	122,0	140,8	140,0
$NaCl$	101,5	103,0	119,4	120,0
$AgNO_3$	109,8	109,0	124,2	124,2

Sehr gut fügen sich dem KOHLRAUSCHschen Gesetz schon bei mittleren Konzentrationen die aus zwei einwertigen Ionen bestehenden Neutralsalze, sowie einige starke einsäurige Basen und einbasische Säuren. Für die Elektrolyte mit mehrwertigen Ionen und namentlich für die organischen Säuren und Basen erwies sich die experimentell gefundene molekulare Leitfähigkeit selbst bei starken Verdünnungen kleiner, als jenem Gesetz entspricht, und OSTWALD drückte daher das Gesetz durch die allgemeinere Formel

$$\lambda = \alpha (u + v)$$

aus, in welcher α den Wert eines echten Bruches hat. Immerhin zeigte sich an dem (freilich noch sehr dürftigen) Beobachtungsmaterial, daß diese Abweichungen um so geringer werden, je verdünnter die bei der Messung verwendeten Lösungen sind, und daß sich α bei unendlich großer Verdünnung schließlich der Einheit nähert. So sind z. B. bei 14° für Essigsäurelösungen die Werte von α 0,018 und 0,205, wenn auf 1 g-Mol. CH_3COOH 18 bezw. 3010 Liter Wasser kommen. Nun darf aber der Verdünnungsgrad für die Praxis der Messung eine gewisse Grenze nicht überschreiten. In solchen Fällen hat man den Wert von u mit Hilfe des Wertes von λ_∞, wie er sich aus dem Chlorid oder Nitrat des betreffenden Kations sicher feststellen läßt, und den Wert v mit Hilfe des aus einem Kalium- oder Natriumsalz des fraglichen Anions leicht bestimmbaren Wertes von λ_∞ zu ermitteln. Durch Addition von u und v ergibt sich dann das λ_∞ des frag-

lichen Elektrolyten, und aus diesem Wert und dem experimentell gefundenen λ kann man α feststellen. Ein Beispiel wird dies erläutern. SCHALLER[1]) beobachtete bei 25^0 für eine Benzoësäurelösung (1 g Mol. auf 1024 Liter Lösungsmittel) $\lambda = 80{,}02$ und für die stark verdünnten Lösungen des benzoësauren Natriums $\lambda_\infty = 75{,}57$. Setzt man nun $u_{Na} = 49{,}2$, so beträgt das v des Benzoësäureanions $75{,}57 - 49{,}2 = 26{,}37$, und da $u_H = 325$ ist, so ist für die Benzoësäure $\lambda_\infty = 325 + 26{,}37 = 351{,}37$. Nun ist aber nach der OSTWALDschen Formel $80{,}02 = \alpha(325 + 26{,}37)$, also $\alpha = 0{,}226$.

§ 4. Einfluß der Temperatur auf die Leitfähigkeit der Elektrolyte.

Die Zunahme der Temperatur erhöht die Leitfähigkeit der Elektrolyte, wie aus der Tabelle VII zu ersehen ist. Indessen ist ein allgemein gültiges Gesetz, welches die Beziehung beider Größen zum Ausdruck bringt, noch nicht bekannt. Man beschränkt sich daher auf die Interpolationsformel

$$\lambda_{t^0} = \lambda_{0^0} + a\,t + b\,t^2,$$

in welcher die Konstanten a und b für jeden Elektrolyten und jede Konzentration desselben besonders zu ermitteln sind. Hierzu sind außer dem Wert λ_{0^0} noch zwei Werte von λ bei verschiedenen Temperaturen experimentell zu bestimmen. Für $^1/_{1000}$ Normal-Salzsäure ist nach EULER[2]) $\lambda_{0^0} = 241{,}60$, $\lambda_{25^0} = 384{,}73$ und $\lambda_{50^0} = 518{,}10$. Demnach gelten die Gleichungen

$$384{,}73 = 241{,}60 + a \,.\, 25 + b \,.\, 25^2 \text{ und}$$
$$518{,}10 = 241{,}60 + a \,.\, 50 + b \,.\, 50^2,$$

woraus sich $a = +5{,}92$ und $b = -0{,}0078$ berechnet. Die Interpolationsformel für $^1/_{1000}$ n. Salzsäure lautet also:

$$\lambda_{t^0} = 241{,}60 + 5{,}92 \,.\, t - 0{,}0078\, t^2.$$

Bei 30^0 muß also $\lambda = 241{,}60 + 5{,}92 \,.\, 30 - 0{,}0078 \,.\, 900 = 412{,}18$ sein, und tatsächlich fand EULER einen ähnlichen

---

[1]) Ztschr. f. physikal. Chem. 25, 497—525. 1898.
[2]) Ztschr. f. physikal. Chem. 21, 263. 1896.

Wert, nämlich 412,55. Wo es auf große Genauigkeit nicht ankommt, kann man die Zunahme der Leitfähigkeit verschiedener verdünnter Lösungen pro Temperaturgrad zu 2,5 $^0/_0$ ansetzen.

Bei fortschreitender Abkühlung muß sich die Leitfähigkeit der Elektrolyte immer mehr verringern, so daß anzunehmen ist, daß sich beim absoluten Nullpunkt alle Elektrolyte als Nichtleiter erweisen würden.

Es besteht somit in Hinsicht auf den Einfluß der Temperatur zwischen elektrolytischer und metallischer Leitung ein direkter Gegensatz.

§ 5. Versuche zur Demonstration der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen.

Um die theoretischen Erörterungen dieses Kapitels einigermaßen anschaulich zu machen, mögen folgende Versuche dienen. Als Zersetzungszelle für den ersten Versuch verwende man ein mit Platinelektroden versehenes **U**-Rohr (Fig. 15) und leite einen Strom unter Einschaltung eines weniger empfindlichen, mit vertikaler Nadel versehenen Galvanoskops durch die äquimolekularen Lösungen zweier Natriumsalze, deren Anionen möglichst verschiedene Wanderungsgeschwindigkeiten haben, und zwar zunächst durch eine Lösung von Natriumacetat 84 : 100 ($v_{C_2H_3O_2} = 38,4$), hierauf unter Benutzung des nämlichen **U**-Rohres durch eine Lösung von Kochsalz 36 : 100 ($v_{Cl} = 62$). Im letzteren Fall zeigt die Nadel einen ungefähr dreimal so großen Ausschlag, was wesentlich durch die größere Wanderungsgeschwindigkeit des Chlorions gegenüber derjenigen des Anions $C_2H_3O_2$ bedingt ist.

Durch den zweiten Versuch läßt sich das Verhältnis der Ionengeschwindigkeiten objektiv darstellen. Fig. 23 zeigt im Prinzip die Anordnung von Lodge,[1]) dessen zahlreichen Versuchen zur direkten Ermittlung der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen der folgende mit einigen Abänderungen nachgebildet ist. Ein 8 mm weites, 40 cm langes Glasrohr *r* wird mittels eines Diamanten mit einer Centimeterteilung versehen

[1]) Rep. of the Brit. Assoc. 1887, S. 389. Vergl. auch W. C. Dampier Whetham, Phil. Trans. 186, 507—522. 1895.

und 1,5 cm vor jedem Ende rechtwinklig umgebogen. Ferner erhitze man über einem Wasserbad 140 g Wasser mit 10 g reiner Gelatine, bis sich letztere eben gelöst hat, und füge 7 g Kochsalz und einige Tropfen der roten, schwach alkalischen Phenolphtaleïnlösung hinzu, so daß die Flüssigkeit deutlich rosa gefärbt ist. Letztere wird warm durch Fließpapier filtriert und in die Röhre *r* gegossen, worin sie bald erstarrt. Hierauf wird das eine Ende der Röhre *r* durch die eine Durchbohrung eines Pfropfens gesteckt, dessen beide andere Durchbohrungen den Hahntrichter *t* und das massive Glasstäbchen *s* tragen. Dieser Pfropfen schließt das obere

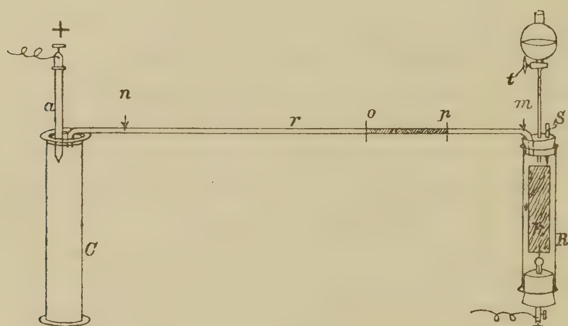


Fig. 23.

Ende der Röhre *R*. Im unteren Ende derselben ist mittels eines Pfropfens das zur Kathode bestimmte Platinblech *k* befestigt. Mit Hilfe des Trichters *t* und des Stäbchens *s* gelingt es leicht, die Röhre *R* unter gänzlicher Verdrängung der Luft mit einer Lösung von Kupferchlorid 1 : 10 zu füllen und luftdicht abzuschließen. Ohne diese Maßregel würde die Gelatine unter der Einwirkung des Stromes aus *r* teilweise herausgedrängt werden. Das andere Ende der Röhre *r* wird in einen mit verdünnter Salzsäure gefüllten Zylinder *C*, in welchem sich die aus Gaskohle bestehende Anode *a* befindet, eingesenkt. Die ganze Anordnung hat nun den Zweck, zu zeigen, daß während des Stromdurchgangs der Wasserstoff von *C* aus, und das Chlor von *R* aus in der Röhre *r* vordringt, was sich durch die Entfärbung der Gelatine zu er-

kennen gibt. Indessen muß man, bevor man die Pole anlegt, den Apparat mindestens 25 Stunden sich selbst überlassen. Denn schon der Vorgang der Diffusion der beiden Flüssigkeiten in die Gelatine bewirkt, daß sich letztere von den Enden her entfärbt, und zwar wird das in der Gelatine enthaltene Alkali durch die Salzsäure direkt neutralisiert, während es auf das vordringende Kupferchlorid nach der Gleichung $CuCl_2 + 2 NaOH = CuO_2H_2 + 2 NaCl$ reagiert, so daß anstatt der Rotfärbung die schwach blaue Trübung des Kupferhydroxyds auftritt. Nun rückt bei 20°

in der Zeit von	1 Stunde,	4 Stunden,	25 Stunden,	36 Stunden
die Salzsäure um	1 cm	2 cm	5 cm	6 cm
die Kupferchloridlösung um	0,5 cm	1,0 cm	2,5 cm	3,0 cm

vor. Es entspricht dieser Vorgang dem Gesetz von Stefan: $h = a\sqrt{t}$, wenn h den Weg, um welchen die diffundierende Flüssigkeit vorrückt, a eine Konstante und t die Stundenzahl bedeutet. Für die verdünnte Salzsäure würde $a = 1$, für die Kupferchloridlösung $a = {}^1/_2$ sein. Nach 25 Stunden, nach welcher Zeit noch die Strecke *mn* rot ist, schließe man an die Elektroden 10 Akkumulatoren an. Die Entfärbung schreitet jetzt ungleich schneller vor. Während an *a* und *k* die Chlor- bezw. Kupferionen entionisiert werden und so dem Strom den Durchgang durch den Apparat ermöglichen, wandern unter Entfärbung der Gelatine von *a* nach *k* die Wasserstoffionen der Chlorwasserstoffsäure und von *k* nach *a* die Chlorionen des Kupferchlorids, nämlich in je 2 Stunden erstere um 3 cm, letztere um 0,5 cm. Nach 10 Stunden ist nur noch die Strecke *op* rot gefärbt. Von der Anode her nimmt also in dieser Zeit die Entfärbung um 18,8 cm, von der Kathode her um 3,7 cm zu, und zwar erscheint die Strecke *mp* nicht bläulich getrübt, sondern ebenso farblos wie die Strecke *no*. Zwischen den Teilstrichen 31 und 32 würde die rote Zone schließlich ganz verschwinden. Die durch den Strom herbeigeführte Entfärbung beruht darauf, daß die von der Anode kommenden H-ionen mit dem Hydroxyl der in der Gelatine vorhandenen Base Wasser bilden, und sich die überschüssigen Natriumatome mit den vom Kathodenende an-

rückenden Cl-ionen zu neutralem Salz verbinden. Somit wird in dem Maße, als die Ionen wandern, beiderseits das Alkali dem Phenolphtaleïn entzogen, und infolgedessen die Gelatine entfärbt. Subtrahiert man von 18,8 und 3,7 cm die Strecken 0,9 bezw. 0,4 cm, um welche die Entfärbung während der Dauer des Stromdurchgangs durch die Diffusion allein zugenommen hätte, so restieren die Strecken 17,9 und 3,3 cm. Diese aber geben das Verhältnis der Geschwindigkeiten an, in denen die Ionen H und Cl durch die Einwirkung des Stromes wandern. Der Versuch lehrt also, daß das H-ion ungefähr fünfmal so schnell nach der Kathode vorrückt, als das Cl-ion nach der Anode. Daß nun in wäßrigen Lösungen der Befund derselbe ist als in der steifen Gelatine, ist nach GRAHAMS Untersuchungen sicher anzunehmen, nach denen die Diffusion eines Salzes in einer Gallertmasse mit kaum geringerer Geschwindigkeit erfolgt als in reinem Wasser.

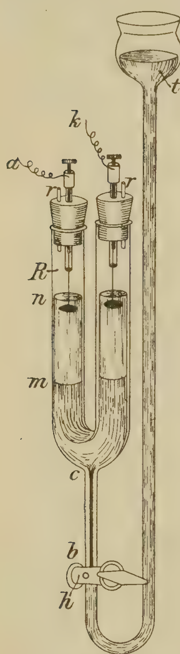


Fig. 24.

Endlich ist noch ein sehr instruktiver und leicht anzustellender Versuch vorzuführen, durch welchen NERNST[1]) die Wanderungsgeschwindigkeit der violett gefärbten MnO_4-ionen demonstriert. Dem kleinen, mit Millimeterskala versehenen U-Rohr *R* (Fig. 24), dessen Schenkel 8 cm lang und 12 mm weit sind, ist die 4 cm lange und 1 mm weite Thermometerröhre *cb* angeschmolzen. An *b* schließen sich der Hahn *h* und das mit einem Trichter versehene Steigrohr *t* an. Die Platinelektroden *a* und *k* sind in Pfropfen befestigt, die für den Austritt der Gase aus *R* noch je ein beiderseits offenes Röhrchen *r* tragen und den Schenkeln des Rohres *R* aufzusetzen sind. Durch den Trichter gieße man eine 0,003 n-Kaliumpermanganatlösung, welcher man, um sie dickflüssiger zu machen, vor dem Gebrauch auf je 100 cm³ 5 g Harnstoff zuzufügen hat, öffne kurze Zeit den Hahn *h*, damit die Per-

[1]) Ztschr. für Elektrochemie 3, 308. 1897.

manganatlösung bis *c* aufsteigt, fülle in das Rohr *R* bis zum Niveau *m* eine 0,003 n-Kaliumnitratlösung und lasse endlich durch langsames Öffnen des Hahnes *h* die Permanganatlösung in das Rohr *R* vordringen, bis sie das Niveau *m* erreicht und die Kaliumnitratlösung bis *n* gehoben hat. Die Trennungslinie beider Flüssigkeiten ist eine so scharfe, daß sie sich leicht bis auf $^1/_2$ mm ablesen läßt. Man lege nun an *a* und *k* eine Batterie von 18 Akkumulatoren an. Infolgedessen steigt das Niveau der Permanganatlösung im Anodenschenkel pro Min. um 1 mm und fällt um eben so viel im Kathodenschenkel, so daß bereits nach 5 Min. der deutlich erkennbare Niveauunterschied von 10 mm zu bemerken ist. Da die Elektroden 11 cm voneinander entfernt sind, so kommt im vorliegenden Fall auf die Flüssigkeitsstrecke von 1 cm ein Spannungsabfall von $^{36}/_{11}$ Volt.[1]) Unter dem Einfluß des letzteren wandern die MnO_4-ionen $^1/_{600}$ cm pro Sek., also würden sie, wenn der Spannungsabfall pro cm 1 Volt betrüge,

$$\frac{11}{600 \,.\, 36} = 0{,}00051 \text{ cm pro Sek.}$$

zur Anode vorwärts dringen.

§ 6. Die absoluten Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen.

Die im § 3 dieses Kapitels für u und v angegebenen Zahlen sind, wie auch die Atomgewichte der chemischen Elemente, relative Größen. Die absoluten Werte derselben U und V, die man nach den eben erläuterten Versuchen annähernd direkt messen kann, und die in cm/sek. die Geschwindigkeiten der Ionen bedeuten, wenn die Potentialdifferenz an den Grenzflächen eines Centimeters der Strombahn 1 Volt beträgt, werden nach Budde und Kohlrausch[2]) durch Multiplikation der Werte u und v mit $110 \,.\, 10^{-7}$ berechnet. Bei 18^0 ist also:

---

[1]) Die elektromotorische Kraft von 18 Akkumulatoren ist rund 36 Volt.
[2]) Wied. Anm. 50, 403.

U_H	$= 0{,}00\,352$ cm	V_{NO_3}	$= 0{,}00\,063$ cm
U_K	$= 0{,}00\,066$ „	V_{Cl}	$= 0{,}00\,069$ „
U_{Na}	$= 0{,}00\,045$ „	V_{ClO_3}	$= 0{,}00\,057$ „
U_{Ag}	$= 0{,}00\,057$ „	V_{OH}	$= 0{,}00\,181$ „

Für mehrwertige Ionen lassen sich, wie bereits bemerkt ist, die Wanderungsgeschwindigkeiten bis jetzt nicht so genau feststellen.

---

5. Kapitel.

Die Dissoziationstheorie von Arrhenius.

§ 1. Die elektrolytische Dissoziation der Ionen.

Nach der Ansicht HITTORFS (S. 25) sind die Ionen der Elektrolyte in wäßrigen Lösungen identisch mit denjenigen Stoffteilchen, die sich auch bei den chemischen Reaktionen der gelösten Substanzen einander austauschen. Deutete schon diese durch die Tatsachen genügend gestützte Theorie darauf hin, daß zwischen den Ionen in der Lösung nur ein lockerer Zusammenhang bestehen könnte, so führte das Gesetz der unabhängigen Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen noch einen Schritt weiter. Da sich hiernach jedes Ion unter der Einwirkung des galvanischen Stromes bei bestimmter Temperatur mit einer ihm eigentümlichen, nur durch seine chemische Natur bedingten Geschwindigkeit bewegt, also letztere keineswegs von dem Charakter der anderen entgegengesetzten Ionenart beeinflußt wird, so durfte SVANTE ARRHENIUS (im Jahre 1887) die Behauptung offen aussprechen, **daß die Molekeln eines Elektrolyten in der Lösung gar nicht als solche vorhanden, sondern bereits in ihre Ionen gespalten sind.** Die Möglichkeit aber, daß die Ionen die ihnen nach der HELMHOLTZschen Theorie (S. 48) zukommenden entgegengesetzt elektrischen Ladungen in der Lösung beibehalten, ergibt sich aus der Erwägung, daß ihre Anzahl gegenüber derjenigen

der zwischen ihnen liegenden Wassermolekeln gering ist, so daß letztere als Isolationsmittel wirken, und zwar um so mehr, je mehr die Wassermenge die Menge des Elektrolyten überwiegt. Befinden sich bei gehöriger Verdünnung mehrere Elektrolyte in der Lösung, wie es z. B. in den natürlichen Wässern der Fall ist, so stehen die verschiedenen Kationen und Anionen in keiner weiteren Beziehung zu einander, als daß die Gesamtheit der positiven Ladungen gleich der der negativen sein muß, und es ist daher der Analytiker nicht berechtigt, in dem Ergebnis seiner Analyse solcher Lösungen bestimmte Säuren und Basen als aneinander gebunden anzusehen.

§ 2. Mechanik der Stromleitung in elektrolytischen Lösungen.

Während sich für gewöhnlich die Ionen in dem Lösungsmittel regellos hin- und herbewegen, schlagen sie nach Arrhenius, falls zwischen den eingesenkten Elektroden eine Potentialdifferenz besteht, bestimmte Bahnen ein, das Kation nach der Kathode, das Anion nach der Anode, und beschleunigen ihre Bewegungen.

Die erste Arbeit, welche der elektrolysierende Strom auszuführen hat, besteht also darin, daß er die Reibungswiderstände, welche die Ionen an den ihnen im Wege stehenden Wassermolekeln erfahren, überwinden muß. Diese Widerstände sind nach der Natur der Ionen verschieden groß und für die einzelnen Ionen ebenso charakteristische Größen als die Wanderungsgeschwindigkeiten, deren Wert sie wesentlich bestimmen. Je größer sie sind, um so geringer ist die Beweglichkeit der Ionen. Nach Kohlrausch[1]) sind die Reibungen der Ionen sehr beträchtlich. Damit 1 g-Ion in verdünnter Lösung mit der Geschwindigkeit 1 cm/sec fortbewegt wird, bedarf es, wenn A das Äquivalentgewicht des Ions ist, einer Zugkraft von 984000/(A. U.) bezw. 984000/(A. V) kg-Gew. Demnach bedürfen 39,1 g Kaliumionen einer Kraft von 984000/(39,1 . 0,00066) = 38 . 10^6 kg-Gew. Diese zum Trans-

---

[1]) Wied. Ann. 50, 407.

port der Ionen verbrauchte, sehr bedeutende Arbeit, die einen wesentlichen Teil der zugefügten Stromenergie absorbiert, geht in Joule-Wärme über, ebenso wie in einem metallischen Leiter, je nach dem spezifischen Widerstand desselben, ein Teil der Stromenergie in Wärme verwandelt wird.

An den Elektroden aber hat der Strom, falls er dauernd den Elektrolyten passieren soll, eine zweite Arbeit zu leisten, sei es, daß er die angezogenen Ionen neutralisiert, also im unelektrischen Zustand abscheidet, indem er die ihnen mit einer gewissen Intensität[1]) anhaftende Ladungsmenge entzieht, sei es, daß er (wofür im I. Abschn., 1. Kapitel mehrere Beispiele gebracht wurden) aus dem Material der Elektroden oder des Wassers neue Ionen bildet, und zwar für die ankommenden Kationen neue Anionen, für die ankommenden Anionen neue Kationen.

Demgemäß ist die Stromleitung einer elektrolytischen Lösung durch das Vorhandensein freier Ionen bedingt, während etwa anwesende, noch nicht dissoziierte Molekeln sich an der Leitung überhaupt nicht beteiligen.

§ 3. Der Dissoziationskoëffizient und das Verdünnungsgesetz.

Jener Faktor α gibt an, welcher Bruchteil des theoretischen Wertes λ_∞ der gefundene Wert λ ist. Nach der Dissoziationstheorie erhält aber α eine bestimmtere Bedeutung. Wenn nur die freien Ionen die Stromleitung ermöglichen, so bezeichnet α denjenigen Bruchteil der Molekeln des Elektrolyten, welche die Dissoziation erlitten haben, und heißt daher der Dissoziationskoëffizient oder Ionisationskoëffizient. Sind z. B. in 1 Liter Wasser 100 g-Molekeln des Elektrolyten gelöst, und sind 80 g-Molekeln dissoziiert, so ist $\alpha = 0{,}80$. Die merkwürdige Tatsache nun, daß bei zunehmender Verdünnung die Größe λ wächst, d. h. die auf die gleiche Gewichtsmenge des Elektrolyten bezogene Leitfähigkeit zunimmt, erklärt sich nach ARRHENIUS daraus, daß

---

[1]) Näheres im III. Abschnitt, 6. Kapitel.

bei fortgesetztem Zusatz des Lösungsmittels eine weitere Dissoziation der Molekeln, mithin eine Vermehrung der die Elektrizität transportierenden Ionen erfolgt, oder daß, wie ARRHENIUS sich ausdrückt, eine größere Anzahl der Molekeln aktiv wird. Sind schließlich von einer bestimmten Verdünnung an alle Molekeln dissoziiert, so hat die Leitfähigkeit, die nunmehr als λ_∞ bezeichnet wird, ihr Maximum erreicht. Für diesen Fall ist $\alpha = 1$. Aus den Gleichungen $\lambda = \alpha(u + v)$ und $\lambda_\infty = u + v$ berechnet sich

$$\alpha = \lambda / \lambda_\infty.$$

Es hat sich gezeigt, daß schon bei mäßigen Verdünnungen der Wert des Dissoziationskoëffizienten α für die in einwertige Ionen zerfallenden Salze von dem Maximum nicht weit abweicht. Mit der Zunahme der Valenz der Ionen der Salze wird α, wenn relativ gleiche Konzentrationen der Lösungen vorausgesetzt werden, erheblich geringer. Unter den Säuren ist α am größten bei der Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, etwas kleiner bei der Schwefelsäure. Dagegen erreicht die Dissoziation der entsprechend konzentrierten Lösungen der Phosphorsäure und der meisten organischen Säuren kaum 10 %, und für die Lösungen der Cyanwasserstoffsäure, Kohlensäure und Borsäure geht sie überhaupt nicht über 1 % hinaus. Das Phenolphtaleïn, ein weißes Pulver, ist eine zweibasische organische Säure, $C_{20}H_{12}O_2(OH)_2$, die sich im Wasser nur wenig löst und durch dasselbe fast gar nicht dissoziiert wird. Tritt nun in der Lösung eine Spur freies Alkali auf, so entsteht das Natriumsalz jener Säure. Dieses aber zerfällt fast vollständig in seine Ionen, und da die Anionen $C_{20}H_{12}O_4$ intensiv rot gefärbt sind, so ist das Phenolphtaleïn ein vorzügliches Mittel, freies Alkali zu erkennen. Von den Basen sind die der Alkalien sehr stark, und die der alkalischen Erden nur wenig schwächer dissoziiert. Hingegen ist der α-Wert für die Ammoniaklösungen auffallend gering (für $^1/_{10}$n-Lösungen ist $\alpha = 0{,}015$), und für die Basen der Schwermetalle ganz verschwindend.

Die Kenntnis der α-Werte und ihrer Beziehung zum Volumen V, d. h. der Anzahl der Liter des Lösungsmittels, in welchen 1 g-Molekel des Elektrolyten gelöst ist, ist aus ver-

schiedenen Gründen von Interesse (s. § 6 dieses Kapitels). Das beide Größen beherrschende Gesetz ist von OSTWALD für binäre Elektrolyte theoretisch abgeleitet. Da man annehmen muß, daß die beiderlei einwertigen Ionen derselben in der Lösung sich öfter begegnen und wieder voneinander trennen, so ist dieser reversible Vorgang durch die Gleichung auszudrücken:



$$C \rightleftarrows K + A,$$

worin *C* die undissoziierte Molekel, *K* und *A* das Kation bezw. Anion bezeichnen. Von derartigen Prozessen besagt nun das Gesetz der Massenwirkung von GULDBERG und WAAGE, daß das Verhältnis des Produktes der in einem Liter enthaltenen Anzahl der Kationen und Anionen c_k und c_a zu der Anzahl c der nichtdissoziierten Molekeln für eine bestimmte Temperatur gleich einer Konstanten k ist, welche von der chemischen Zusammensetzung des Elektrolyten abhängt, also

$$\frac{c_k \cdot c_a}{c} = k.$$

Da 1 g-Molekel des Elektrolyten in V Litern Wasser gelöst, und der Bruchteil α dissoziiert, also $1 - \alpha$ nicht dissoziiert ist, so ist

$$c = \frac{1 - \alpha}{V} \text{ und } c_k = c_a = \frac{\alpha}{V}.$$

Folglich gelten die Gleichungen

$$\text{a) } \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V} = k \text{ und b) } \frac{\lambda^2}{(\lambda_\infty - \lambda)\lambda_\infty \cdot V} = k.$$

Dieses Verdünnungsgesetz genügt der Tatsache, daß für $V = \infty$ das $\lambda = \lambda_\infty$ und $\alpha = 1$ wird. Die Konstante k ist für jede Substanz aus der Gleichung b) als Mittelwert festzustellen, wenn für verschiedene Werte von V die zugehörigen λ-Werte experimentell ermittelt, und zur Bestimmung von λ_∞ die Größen u und v bekannt sind. Ein Beispiel wird dies erläutern. Die erforderlichen Daten sind bei 14^0

für drei Essigsäurelösungen, für welche $\lambda_\infty = 316$ ist, in der Tabelle VIII verzeichnet.

Tab. VIII.

V	λ gefunden	k berechnet	$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$
18,1	5,63	0,00001786	0,01782
1500,0	46,60	0,00001701	0,14797
3010,0	64,80	0,00001757	0,20506

Die Werte k stimmen befriedigend überein und ergeben den Mittelwert 0,00001750. Mit Hilfe dieser Größe erhält man aus Gleichung a) für jeden Konzentrationsgrad

$$\alpha = \frac{-kV + \sqrt{k^2V^2 + 4kV}}{2}.$$

Für $V = 7480$ ist also $\alpha = 0{,}29801$, und aus der Beziehung $\lambda = \alpha \,.\, \lambda_\infty$ findet man $\lambda = 94{,}2$, während das Experiment den Wert $\lambda = 95{,}1$ liefert. Die Zahlen der vierten Kolumne der Tabelle VIII bestätigen, daß α mit der Zunahme der Verdünnung wächst.

Das Verdünnungsgesetz von Ostwald hat sich für schwach dissoziierte Elektrolyte, namentlich für organische Säuren und Basen, wohl bewährt. Auf die gut leitenden Lösungen ist es nicht anwendbar, und zwar wesentlich deshalb, weil die hier an sich hohen λ-Werte wegen der nicht ausreichenden Sicherheit der Meßmethoden nicht scharf genug zu ermitteln sind. Für die binären Salze sowie für die starken binären Säuren und Basen hat van't Hoff[1]) die Gleichung

$$\frac{\lambda^3}{(\lambda_\infty - \lambda)^2 \lambda_\infty \,.\, V} = k$$

aufgestellt, welche die Änderungen der molekularen Leitfähigkeit mit der Konzentration befriedigend wiedergibt.

[1]) Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. 1. Heft, 118. 1898.

Doch beruht sie nur auf empirischer Grundlage, und daher ist es ratsam, die α-Werte für diese Fälle nach einer anderen Methode zu bestimmen, welche im II. Abschnitt, 5. Kapitel erörtert werden wird.

Der Dissoziationsgrad des reinen Wassers ist ein sehr geringer. Denn das von KOHLRAUSCH und HEYDWEILLER im Vakuum destillierte Wasser zeigt bei 18^0 einen spezifischen Widerstand von $24{,}75 \cdot 10^{10}$ Quecksilbereinheiten.[1]) Eine Säule solchen Wassers von 1 mm Höhe würde dem Strom einen noch etwas größeren Widerstand entgegensetzen als eine gleich dicke, dreihuntertmal um den Erdäquator geführte Kupferdrahtleitung. Die molekulare Leitfähigkeit von einem Liter jenes Wassers würde $0{,}404 \cdot 10^{-4}$ sein, und da $u_H = 290$ und $v_{OH} = 165$ gesetzt wird, so würde die Dissoziation desselben so gering sein, daß 1 g H-ionen und 17 g OH-ionen erst in $12\,^1/_2$ Millionen Litern enthalten wären. Solches Wasser kann daher als Nichtleiter angesehen werden, und man darf annehmen, daß das Wasser an der Elektrolyse der Lösungen primär wenig Anteil nimmt. Der Umstand, daß das sorgfältig destillierte Wasser nicht vollkommen isoliert, ist nach WARBURG[2]) zufolge genauerer Beobachtungen des Vorgangs der Elektrolyse auf das Vorhandensein minimaler elektrolytischer Beimengungen zurückzuführen, die sehr schwer zu beseitigen sind. Auf dieselbe Weise findet auch das geringe Leitungsvermögen mit allen Vorsichtsmaßregeln gereinigter organischer Verbindungen, wie Anilin, Xylol, Terpentinöl etc. seine Erklärung. WARBURG empfiehlt übrigens, derartige Verunreinigungen durch Elektrolyse zu entfernen und so die Substanzen elektrisch zu reinigen.

Ferner sei darauf hingewiesen, daß man mittels der KOHLRAUSCHschen Methode der Widerstandsmessung mit Erfolg versucht hat, die minimalen Mengen anorganischer Substanz im Zucker quantitativ festzustellen.

§ 3. Das Dissoziierungsvermögen der Lösungsmittel.

Den beiden Tatsachen gegenüber, daß weder die bloßen Elektrolyte noch das reine Wasser den elektrischen Strom

---

[1]) Sitzungsber. d. K. preuß. Akad., physik.-math. Kl., 295. 1894.

[2]) Wied. Ann. 396. 1895.

merklich leiten, muß es im höchsten Grade auffällig erscheinen, daß sich die wäßrigen Lösungen der Elektrolyte als Leiter verhalten. Demnach haftet an dem Wasser das Vermögen, die Molekeln des Elektrolyten in die Ionen zu spalten. Es ist gleichsam das Medium, in welchem die Ionen fähig sind, elektrische Ladungen anzunehmen und mit einer gewissen Intensität festzuhalten.

Außer dem Wasser zeigen noch einige andere Flüssigkeiten ein Dissoziierungsvermögen. Doch ist ihnen darin das Wasser weit überlegen. Damit eine Jodkaliumlösung den Dissoziationsgrad 0,92 erreicht, sind nach Carrara[1]) pro g-Molekel JK nur 42 Liter Wasser, dagegen 436 Liter Methylalkohol oder 512 Liter Aceton erforderlich.

Die Messungen der Diëlektrizitätskonstanten organischer Flüssigkeiten haben nun, worauf Nernst hinwies, das merkwürdige Resultat ergeben, daß zwischen diesen Größen und dem Dissoziierungsvermögen ein gewisser Parallelismus besteht. Bekanntlich ist die Diëlektrizitätskonstante D gleich dem Quadrat des elektrischen Brechungsexponenten, d. h. des Verhältnisses der Wellenlängen, mit denen sich die von einem Erreger erzeugten elektrischen Wellen an einem metallischen Leiter einerseits in der Luft, anderseits in der betreffenden Flüssigkeit fortpflanzen. Wenn also bei einer bestimmten Versuchsanordnung die elektrischen Wellen an der Luft 36 cm lang sind, so haben sie im Wasser nur die Länge von 4 cm, so daß für das Wasser $D = (36/4)^2 = 81$ ist Diese D-Werte sind bei gewöhnlicher Temperatur

für Ameisensäure,	Methylalkohol,	Aceton,
58,5	33,2	20,7
für Äthylalkohol	Äthyläther,	Chloroform
23,0	4,4	4,9.

Da die Anziehung zweier entgegengesetzt geladener Ionen offenbar um so geringer ist, je höher die D-Werte des Lösungsmittels sind, so ist es erklärlich, wieso im Wasser den Ionen eine höhere Existenzfähigkeit zukommt, als in jenen anderen Flüssigkeiten. Freilich dürften nach van't Hoff für das

---

[1]) Gazz. chim. ital. 27, 207—222.

Dissoziierungsvermögen außer der Diëlektrizitätskonstanten noch andere Eigenschaften der Lösungsmittel wirksam sein, denn die Reihenfolge, in welcher sich die Elektrolyte nach den α-Werten in dem einen Lösungsmittel ordnen lassen, stimmt mit derjenigen in anderen Lösungsmitteln nicht überein.

Das hohe Dissoziierungsvermögen des Wassers läßt sich durch zahlreiche Versuche anschaulich machen. Man sättige Chloroform mit gut getrocknetem Chlorwasserstoffgas, bringe die Lösung in das **U**-Rohr Fig. 15 und schalte letzteres nebst einem Galvanoskop in einen Stromkreis ein. Die Nadel zeigt nicht den geringsten Ausschlag, selbst wenn die Batterie aus 10 Akkumulatoren besteht. Schüttelt man aber die Lösung mit Wasser aus, so gibt die Nadel einen kräftigen Ausschlag.

Die Lösung des Ammoniaks in absolutem Alkohol gibt mit Phenolphtaleïn keine Farbenreaktion. Erst auf Zusatz von Wasser wird das Ammoniumsalz des Phenolphtaleïns dissoziiert, was an der eintretenden intensiven Rötung zu erkennen ist.[1])

Eine kleine Menge Eosin $(C_{20}H_6Br_4O_5)K_2$ schüttele man mit einem Gemisch von 20 cm^3 Äther und 1 cm^3 Alkohol und filtriere die Flüssigkeit durch bestes schwedisches Filtrierpapier. Das Filtrat ist vollkommen farblos, obwohl es Spuren jenes Kaliumsalzes gelöst enthält. Wird es aber mit 2 cm^3 Wasser geschüttelt, so erscheint letzteres, nachdem es sich am Boden des Gefäßes abgesetzt hat, im durchgehenden Lichte rosa gefärbt und zeigt im auffallenden Lichte die prächtige grüne Fluoreszenz. Offenbar ist diese Farbenerscheinung auf die durch das Wasser bewirkte Dissoziation der salzartigen Substanz des Eosins zurückzuführen. Nach den Untersuchungen von E. Buckingham[2]) sind es tatsächlich die komplizierten Anionen jenes Stoffes, welche die Fluoreszenz bewirken, denn diese wird um so stärker, je mehr die Dissoziation befördert wird.

Auch am Methylenblau $(C_{16}H_{18}N_3S)Cl$, dem Chlorid eines komplizierten Kations, läßt sich die dissoziierende Kraft des Wassers durch eine Farbenerscheinung deutlich demonstrieren.

---

[1]) Jones and Allen. Americ. chem. J. 18, 337—381. 1896.
[2]) Ztschr. f. physikal. Chem. 14, 129—148, 1894.

Dieses Salz löst sich in jenem Äther-Alkoholgemisch ebenfalls nur spurenweise, ohne das Lösungsmittel zu färben. Sobald man aber jene Lösung mit 5 cm^3 Wasser ausschüttelt, wird die Substanz dissoziiert. Nunmehr sind die freien Kationen $C_{16}H_{18}N_3S$ vorhanden, und diese erteilen dem Wasser die blaue Farbe, die bei obigen Konzentrationsverhältnissen so intensiv ist wie etwa die einer gesättigten Kupfersulfatlösung.

Methylorange ist eine ziemlich schwache, organische, in Wasser lösliche Säure, deren Dissoziation unter deutlich sichtbaren Farbenänderungen sich nach Belieben hervorrufen oder aufheben läßt. Infolge der Dissoziation des Methylorange nimmt das Wasser eine intensiv gelbe Farbe an, die dem Anion angehört. Fügt man der Lösung einige Tropfen Essigsäure zu, so wird die Zahl der Wasserstoffionen vermehrt, die der Anionen muß gemäß der Gleichung $c_k . c_a/c = k$ zurücktreten, und daher wird die Dissoziation des Methylorange rückgängig gemacht. Die Folge davon ist der sofortige Farbenumschlag der Lösung in Karmoisinrot, nämlich in die Farbe der nicht dissoziierten Molekeln des Methylorange. Werden aber nun die von der Dissoziation der Essigsäure herrührenden Wasserstoffionen verdrängt, was infolge jener Gleichung durch Zufügung einiger Kristalle von Natriumacetat leicht geschieht, so tritt die Dissoziation des Methylorange von neuem hervor, und die Lösung wird wieder gelb.[1]) Ähnliche Erscheinungen wie Methylorange zeigt auch die Violursäure.[2])

§ 4. Mechanik der Dissoziation. Energetik der Ionen.

War nach dem vorigen § die Möglichkeit des Nebeneinanderbestehens entgegengesetzt geladener Ionen im Wasser begreiflich gemacht, so drängt sich nunmehr die Frage auf, aus welchen Energiequellen denn die Ladungen der Ionen selbst hervorgehen? Eine definitive Antwort läßt sich hierauf noch nicht geben. Berücksichtigt man aber, daß die Energielehre selbst erst in den ersten Stadien der Ausbildung begriffen ist, und trotzdem ihren Resultaten großes

---

[1]) F. W. Küster. Ztschr. f. Elektrochemie 4, 105—113. 1898.

[2]) Donnan. Ztschr. f. physik. Chem. 19, 465—488. 1896.

Vertrauen gebührt, so darf man eine befriedigende Lösung jenes Problems für die Zukunft wohl erwarten. Immerhin haben bereits jetzt einerseits die thermochemischen, anderseits die photochemischen und photoelektrischen Studien die vorliegende Frage mit einigem Erfolg bearbeitet.

Der Vorgang der Lösung eines Elektrolyten im Wasser besteht zunächst in einer Scheidung der Substanz in noch nicht dissoziierte Molekeln, worauf dann die Dissoziation der letzteren in die Ionen erfolgt. Nach den kalorimetrisch bestimmbaren Wärmeänderungen ist der gesamte Lösungsprozeß in der Regel von einer Abkühlung begleitet. So werden bei der Lösung einer Gramm-Molekel Kaliumnitrat im Wasser im ganzen 8500 cal. gebunden, und ein Teil dieser Wärme muß sich auf die Dissoziation beziehen. Auf Grund thermodynamischer Erörterungen hat VAN'T HOFF[1]) für die Wärme Q, welche beim Zerfall einer Gramm-Molekel eines Elektrolyten in die Ionen für den zwischen den absoluten Temperaturen T_1 und T_2 liegenden, mittleren Temperaturgrad absorbiert wird, die Gleichung

$$Q = \frac{4{,}560 (\log \lambda_2 - \log \lambda_1) T_1 T_2}{T_2 - T_1}$$

aufgestellt. Darin bedeuten λ_1 und λ_2 die molekularen Leitfähigkeiten der Lösung von bestimmter Konzentration bei den absoluten Temperaturen T_1 und T_2. Nach KRANNHALS sind für eine Kaliumnitratlösung, die in 32 Litern Wassern 1 g-Mol. = 101 g KNO_3 enthält,

bei $T_1 = 291{,}0$,	$T_2 = 323{,}3$,	$T_3 = 355{,}0$,
$\lambda_1 = 104{,}3$,	$\lambda_2 = 180{,}5$,	$\lambda_3 = 255{,}4$.

Folglich muß die absorbierte Dissoziationswärme bei $t = (323{,}3 + 291{,}0)/2 - 273 = 34{,}3^0$

$$Q = \frac{4{,}560 (\log 180{,}5 - \log 104{,}3)\, 291{,}0 \,.\, 323{,}3}{323{,}3 - 291{,}0} = 3163{,}6 \text{ cal.},$$

und bei $t = 66^0$ $Q = 2488$ cal. ausmachen.

---

[1]) Siehe O. DAMMER, Handbuch der anorgan. Chemie. I, 308 u. 315. 1892.

In manchen Fällen ist die Dissoziationswärme der Elektrolyte, wenn auch nur indirekt, meßbar und hat sich dann mit dem theoretischen Wert übereinstimmend erwiesen. Bekanntlich werden bei der Neutralisation von molekularen Mengen starker einbasischer Säuren und Basen stets gleiche Wärmemengen entbunden, eine Erscheinung, welche die Ionentheorie mit Leichtigkeit dadurch erklärt, daß diese Wärmeentwickelung nur die Folge der Vereinigung der Wasserstoffionen der Säure und der Hydroxylionen der Base zu neutralem Wasser ist. Beim Vermischen verdünnter, molekularer Lösungen von Salpetersäure und Natriumhydroxyd werden bei 25⁰ 13680 cal. frei, und diese Größe stellt allgemein die auf 1 Valenz bezogene Neutralisationswärme dar, falls der α-Wert der Lösungen nicht weit von 1 abweicht. Bezeichnet man, wie es in der Folge nach OSTWALDS Vorgang immer geschehen soll, die Zahl der positiven Ladungen der Kationen durch Punkte, die der negativen der Anionen durch Striche, so ist also bei 25^0



$$H^{\cdot} + OH' = H_2O + 13680 \text{ cal.},$$

und umgekehrt werden bei der Ionisierung einer Wassermolekel (18 g) 13680 cal. bei 25^0 verbraucht:



$$H_2O = H^{\cdot} + OH' - 13680 \text{ cal.}$$

Wenn aber die zu neutralisierende Säure oder Base schwach dissoziiert ist, so muß die Neutralisationswärme einen anderen Wert ergeben, und zwar ist die Differenz dem Vorgang der Ionisierung zuzuschreiben. Die Essigsäure, deren α-Wert in der Normallösung sehr gering ist, entwickelt mit normaler Natronlauge bei 25^0 pro g-Mol. nur 13400 cal. Da nun das entstehende Natriumacetat sich vollständig dissoziiert, so hat der Neutralisation erst die Ionisierung der Essigsäure voranzugehen, und für diesen Zerfall einer Gramm-Molekel der Säure in die Ionen werden mithin 280 cal. verbraucht. Nach der VAN'T HOFFschen Gleichung berechnet sich diese Dissoziationswärme bei 35^0 zu 220 cal., und wenn man erwägt, daß die Dissoziationswärme, wie es das Kaliumnitrat zeigte, mit der Zunahme der Temperatur geringer wird,

so wird durch dieses Beispiel die van't Hoffsche Gleichung aufs beste bestätigt.

Das Kaliumnitrat und die Essigsäure sind einige von den zahlreichen Fällen, wo die Ionisierung unter Wärmeabsorption stattfindet, also die Ionen der Elektrolyte einen größeren Energieinhalt haben als im freien Zustand. Indessen tritt eine Wärmeaufnahme bei der Dissoziation nicht immer ein. Bei der Phosphorsäure z. B. erfolgt letztere unter der Entbindung von 1820 cal. pro g-Mol.

In aller Kürze möge ferner auseinandergesetzt werden, auf welchem Wege Ostwald zu der Ionisierungswärme Q der Gramm-Atommengen der Metalle gelangte. Geht ein Strom zwischen Kupferelektroden durch eine Kupfersulfatlösung, so wird an der Anode das Metall gelöst. Hierbei wird pro g-Atom Cu insgesamt die Wärmemenge von 10200 cal. entbunden, welche indirekt aus der Änderung gefunden ist, die der Potentialunterschied zwischen einer Kupferelektrode und einer Kupfersulfatlösung mit der Temperatur erfährt. Für eine gramm-molekulare Kupfersulfatlösung beträgt dieser Potentialunterschied bei gewönlicher Temperatur nach den (mittels eines Kapillarelektrometers vorgenommenen) Messungen — 0,6 Volt, wobei das Potential des Metalles = 0 gesetzt ist, der Elektrolyt sich also auf einem tieferen Potential befindet. Auf 1 g-Atom Cu würde demnach infolge der Lösung die Energiemenge $E = 2 \,.\, 96540 \,.\, 0{,}6$ Volt-Coulomb = 27700 cal. frei werden. Da aber tatsächlich nur 10200 cal. entbunden werden, so müssen Q = 17500 cal. während der Ionisierung vom Kupfer aufgenommen sein; mithin ist



$$Cu = Cu^{\cdot\cdot} - 17500 \text{ cal.}$$

Nun folgt ferner aus der thermochemischen Gleichung



$$Zn + Cu^{\cdot\cdot}SO_4'' = Zn^{\cdot\cdot}SO_4'' + Cu + 50100 \text{ cal.},$$

daß 50100 cal. frei werden, wenn 1 g-Atom Kupferionen den Ionenzustand aufgeben, und gleichzeitig 1 g-Atom Zn ionisiert wird. Hierbei geben die Kupferionen 17500 cal. ab. Mithin muß 1 g-Atom Zn bei der Ionisierung 50100 — 17500

= 32600 cal. verlieren, so daß die Ionen $Zn^{\cdot\cdot}$ um diese Energiemenge ärmer sind als metallisches Zn:



$$Zn = Zn^{\cdot\cdot} + 32600 \text{ cal.}$$

Geht man von der Ionisierungswärme des Zinks, die für je eine Valenzmenge + 16300 cal. beträgt, aus, so lassen sich, entsprechend wie oben, die Ionisierungswärmen der andern Metalle berechnen, wenn man noch die Wärmetönung ermittelt, welche sich bei dem Prozeß der Ausfällung des Metalles aus der wäßrigen Lösung eines seiner Salze durch ein anderes Metall geltend macht. Mit Hilfe der im Lehr- und Handbuch der Thermochemie von A. NAUMANN verzeichneten Daten ist die Tabelle IX aufgestellt. Die Zahlen bedeuten diejenigen Wärmemengen, welche beim Übergang einer Valenzmenge eines Gramm-Atoms der Metalle in den Ionenzustand entwickelt (+) oder aufgenommen (—) werden.

Tab. IX.

Metall	Ionisierungswärme ermittelt aus dem			Metall	Ionisierungswärme ermittelt aus dem		
	Chlorid	Nitrat	Sulfat		Chlorid	Nitrat	Sulfat
K	+ 61050	+ 61095	+ 61180	Sn Stanno	+ 450	—	—
Mg	+ 53345	+ 53280	+ 53345	H	— 800	—	—
Al	+ 39140	—	+ 38550	Pb	—	— 920	—
Zn	+ 16300	+ 16300	+ 16300	Cu Cupri	— 8765	— 8750	— 8765
Fe Ferro	+ 9855	+ 9880	+ 9855	Hg Mercuri	—	— 16295	—
Cd	+ 8005	+ 8045	+ 8005	Ag	—	— 26565	— 26550
Ni	+ 6730	+ 6730	+ 6755	Au	— 31033	—	—

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß die Ionisierung eines Metallatoms bald mit einer Abgabe, bald mit einer Aufnahme von Energie verknüpft ist, und daß im Ionenzustand diejenigen Metalle energieärmer sind, welche eine höhere chemische Aktivität zeigen, während den chemisch trägeren Metallen von außen Energie zuzufügen ist, wenn ihre Atome Ionen werden sollen. Umgekehrt wird die Neutralisierung der Ionen jener Metalle

nur mit Aufwendung größerer Energiemengen möglich sein, während die Ionen der letzteren Metalle sich mit Leichtigkeit aus den Lösungen abscheiden.

Nach dem Gesetz der thermischen Konstanten von TOMMASI[1]) ist die Wärmemenge, welche entbunden wird, wenn ein Metall ein anderes aus der Lösung seines Salzes verdrängt, stets dieselbe, welches auch das Säureradikal dieses Salzes ist. Demgemäß muß für ein Metall die nämliche Ionisierungswärme gefunden werden, möge man die Wärmetönung der Chloride oder die der Nitrate oder Sulfate der Rechnung zugrunde legen. Die Tabelle IX bestätigt diese Folgerung in befriedigender Weise. Wenn aber bei jenen Metallausscheidungen die Natur des Anions auf die Wärmeänderungen ohne Einfluß ist (obwohl die Verbindungswärmen der Salze bezogen auf wäßrige Lösungen verschieden sind), wenn also der Vorgang nur darin bestehen kann, daß das eine Metall den Ionenzustand aufgibt, das andere ihn annimmt, so folgt, daß der Elektrolyt in der Lösung dissoziiert sein muß. In dem Gesetz von TOMMASI liegt also eine vorzügliche Bestätigung der Dissoziationstheorie. Mittels des LOOSERschen Doppelthermoskops (Fig. 74) läßt sich leicht ein Beispiel für dieses Gesetz experimentell vorführen. Man bringe in die beiden, 25 cm^3 fassenden Rezipienten des Apparates je 20 cm^3 der Normallösungen von Kupferchlorid und Kupfersulfat, füge denselben je 0,2 g dünne Zinkdrehspäne (deren Streifen möglichst gleiche Breite und Dicke haben müssen) hinzu und bedecke die Gefäße mit Korkscheiben. Mit einem Holzstäbchen rühre man die Massen wiederholt um. Das Manometer des ersten Thermoskops zeigt nach 3 Min. den Maximalstand von 4,7 cm, das des zweiten nach 4 Min. den höchsten Stand von 4,3 cm an. Der kleine Unterschied beruht darauf, daß das aus dem Sulfat gefällte Kupfer auf dem Zink fester haftet, so daß letzteres der Lösung weniger leicht zugänglich ist.

Die thermochemischen Ergebnisse dieses Paragraphen lehren, daß der Ionisierungsvorgang mit Wärmeänderungen verknüpft ist. Entweder wird Wärme aufgenommen (—) oder

[1]) Compt. rend. 287, 1882. — Moniteur industrie 24, 57—58. 1897.

abgegeben (+). Offenbar erfährt bei dem Übergang eines chemischen Elementes in die Ionenform die ihm innewohnende Energie eine Umformung bezw. Änderung. Letztere aber bedingen den Wechsel der Qualitäten, bewirken also, daß sich die Ionen, obwohl sie der Theorie nach in der Lösung frei sind, anders verhalten als sonst die Elemente. Die $K^{\cdot}$ reagieren nicht auf das Wasser, die Cl' sind geruchlos, die $Cu^{\cdot\cdot}$ haben eine blaue, die $Fe^{\cdot\cdot}$ eine grüne, die $Co^{\cdot\cdot}$ eine rote Farbe. Die $H^{\cdot}$ geben bei der Vereinigung mit dem OH' nur 13680 cal. ab, während die Verbindungswärme des Wassers aus den Gasen 68000 cal. beträgt. Überhaupt ist die chemische Reaktionsfähigkeit der Ionen gegenüber den nicht ionisierten Elementen durchaus geändert. Erklärt man doch auch die verschiedene Reaktionsfähigkeit der allotropischen Modifikationen der Elemente, wie des Phosphors, Sauerstoffs, Kohlenstoffs[1]) u. s. w. durch die experimentell begründete Annahme eines ungleichen Energieinhaltes.

Wenn nun allgemein der Energieinhalt einer Substanz das gesamte Verhalten derselben bedingt, so sind auch die elektrischen Zustände der Ionen als eine Tatsache hinzunehmen, obwohl die Einzelheiten des Ladungsvorgangs des näheren einstweilen nicht auseinandergesetzt werden können. Sind doch auch die Details der durch die Reibung erfolgenden Elektrisierung eines Glasstabes ebensowenig bekannt.

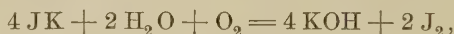
Wie in der Thermochemie, so sind auch auf dem Gebiete der strahlenden Energie bisher vielfach Beziehungen zur Elektrizität zutage getreten, von denen ebenfalls eine Förderung des Problems der Ionenladungen zu hoffen ist. Man weiß, daß sich die Metalle im ultravioletten Licht positiv laden. Selen und Phosphor gehen infolge der Belichtung in Modifikationen über, welche die Elektrizität leiten. Überhaupt lassen sich zahlreiche Beispiele[2]) beibringen, welche deutlich

---

[1]) Gewöhnl. Phosphor (31 g)	= roter Phosphor	+ 28246	cal.
Ozon (48)	= gewöhnl. Sauerstoff	+ 36200	„
Amorphe Kohle (12 g) .	= Diamant	+ 3720	„
„	= Graphit	+ 3400	„

[2]) J. Gibson. On photo-chemical action. Edinb. Proc. 21, 303—309 1896/97.

zeigen, daß die Lichtwirkung auf eine Erhöhung der Leitfähigkeit hinzielt. So wird das Silberchlorid in das besser leitende Subchlorid verwandelt, das Silberoxyd wird zu Silber reduziert, das Bleioxyd erfährt am Licht eine Oxydation zu leitendem Superoxyd. Durch die Belichtung treten im Chlorwasser $H^{\cdot}$ und Cl', in der wäßrigen Lösung des Schwefeldioxyds (selbst bei Ausschluß von Sauerstoff) $H^{\cdot}$ und SO_4'' auf. Die Jodkaliumlösung zersetzt sich am Licht:



$$4\,JK + 2\,H_2O + O_2 = 4\,KOH + 2\,J_2,$$

so daß der starke Leiter KOH entsteht.

§ 5. Anwendungen der Dissoziationstheorie in der Physik.

Der neuen Theorie der elektrolytischen Dissoziation der Ionen ist es anfangs nicht leicht gewesen, sich Bahn zu brechen. Aber dank des Eifers ihrer Vertreter ist die Zahl der Anhänger schnell gewachsen, und es gibt kaum noch Physiker und Chemiker, die sich nicht zur neuen Lehre bekennen. Denn dieselbe hat nicht allein die rein elektrochemischen Vorgänge zu erklären vermocht, sondern sich auch auf den verschiedensten Gebieten der Naturwissenschaften als reformatorische Führerin bewährt.

Die aus dem Jahre 1805 stammende Grotthusssche Theorie der Stromleitung in Lösungen, die bis in die jüngste Zeit maßgebend war, nahm an, die Arbeit des Stromes bei der Elektrolyse bestünde darin, die in der Lösung befindlichen Molekeln des Elektrolyten in Reihen zu ordnen und an den Elektroden die Bestandteile aus dem Verband der Molekeln zu trennen. Man glaubte so erklärt zu haben, wie die elektrische Energie verbraucht würde und in chemische überginge. Gegen diese Ansicht wendete Clausius[1]) schon 1857 ein, daß sich nach derselben die Lösung eines Elektrolyten erst dann als Leiter verhalten dürfte, wenn die Stromenergie (Volt $\times$ Amp.) denjenigen Grad erreicht hätte, der zur Zerlegung der Molekeln erforderlich wäre, und daß von

---

[1]) Clausius. Mechanische Behandlung der Elektrizität, 1879. Abschnitt VI.

diesem Moment an, der an dem plötzlich erfolgenden Ausschlag eines eingeschalteten Galvanometers zu erkennen wäre, sehr viele Molekeln mit einem Male zersetzt werden müßten. Tatsächlich aber vermag schon ein sehr schwacher Strom eine Lösung zu passieren, wofern die Elektroden aus demselben Metall bestehen als die Kationen des Elektrolyten. Bei Einschaltung eines Galvanoskops findet man hierbei, daß der Nadelausschlag in dem Maße wächst, als der Spannungsunterschied an den Elektroden zunimmt, und daß überhaupt die Leiter zweiter Ordnung dem Ohmschen Gesetz vollkommen genügen, was auf Grund der Grotthusschen Theorie nicht der Fall sein könnte.

Wenn wirklich die Stromenergie zur Spaltung der Molekeln des Elektrolyten aufgewendet würde, so müßten ferner gerade diejenigen Elektrolyte ein größeres Leitungsvermögen zeigen, deren Ionen im chemischen Sinne durch eine schwache Verwandtschaft zusammengehalten werden. Die Erfahrung widerspricht auch dieser Folgerung, denn eine Lösung von Mercurichlorid leitet (wegen geringerer Dissoziation) weit schlechter als eine solche von Kaliumchlorid, und bei der Elektrolyse des Kaliumsilbercyanids geht gerade das Kalium, das doch fester gebunden sein müßte, an die Kathode, während das Silber nebst dem Cyan an die Anode wandert.

Es ist hier nicht am Platze, näher darauf einzugehen, inwiefern die Dissoziationstheorie in den übrigen Teilen der Physik, soweit es sich um Lösungen handelt, fruchtbringend gewirkt hat. Daher sei nur angedeutet, daß sich die Eigenschaften elektrolytischer Lösungen wiederholt als die Summe zweier Konstanten erwiesen haben, die nur den Ionen zuzuerkennen sind. Beispiele hierfür liefern die Absorption (Farbe), Refraktion und Dispersion des Lichtes. Ganz besonders wichtig für die Ionenlehre selbst ist die Dissoziation bei den Erscheinungen des Gefrierens, Verdampfens und Siedens, wovon im II. Abschnitt die Rede sein wird.

§ 6. Anwendungen der Dissoziationstheorie in der Chemie.

Das klassische Werk von W. Ostwald: Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie, 2. Aufl. 1897,

gibt eine vortreffliche Übersicht, welch weitgehende Bedeutung der Dissoziationslehre bei der Erklärung chemischer Reaktionen zuzuschreiben ist. Daß die Metalle aus den Mineralsäuren leicht Wasserstoff in Freiheit setzen, während sie gegen Kohlenwasserstoffe indifferent sind, daß sich ferner die Hydroxylgruppen der Ätzalkalien bei der Einwirkung auf die Salze der Schwermetalle leicht abspalten, während diese Gruppen aus den Alkoholen, z. B. aus Glycerin, welches mit Kupfersulfat keine Fällung gibt, auf diese Weise nicht verdrängt werden, ließe sich nicht einsehen, wenn in den Molekeln jener Säuren und Basen im gelösten Zustand ein festerer Zusammenhang vorausgesetzt würde, als in den organischen Körpern. Die hohe Reaktionsfähigkeit derjenigen anorganischen Verbindungen, welche Elektrolyte sind, die Geschwindigkeit, mit welcher ihre Wirkungen eintreten, gegenüber der Langsamkeit, mit welcher die Nichtelektrolyte, namentlich die Kohlenstoffverbindungen, reagieren, wird erst durch die Dissoziationstheorie verständlich. In gelöster Form sind gerade diejenigen Stoffe die chemisch aktivsten, in deren Molekeln die Bestandteile am meisten dissoziiert sind. Denn die Massenteilchen tauschen sich Ion für Ion aus, und dies um so schneller, je größer die Beweglichkeit der Ionen, und je vollkommener die Dissoziation vorgeschritten ist. Der OSTWALDsche Dissoziationskoëffizient α gewinnt daher um so mehr an Bedeutung, als er zugleich der Aktivitätskoëffizient bei chemischen Reaktionen ist und vielleicht auf den Weg führen wird, auf dem eine Bestimmung der chemischen Affinität gelingt.

So ist die Größe α für die Säuren und Basen geradezu als ein Maß ihrer Stärke anzusehen, wie es besonders die Vorgänge der Verseifung der Ester und der Inversion des Zuckers nahe legen. Die Ester werden durch Säuren und Basen gleich schnell verseift, falls der Dissoziationsgrad dieser Substanzen der nämliche ist, also gleichviel $H^{\cdot}$ bezw. OH' zugegen sind. Die Inversion des Zuckers erfolgt proportional der Anzahl der $H^{\cdot}$, und so erklärt es sich, wie die Geschwindigkeit dieses Vorganges in dem Grade verringert wird, wie der α-Wert der invertierenden Säure (z. B. durch Hinzufügung von Salzen dieser Säure) zurückgeht.

Überhaupt nehmen die chemischen Reaktionen einen mehr oder weniger langsamen Verlauf, falls die Ionen ausgeschlossen sind, und keine anderen Energieformen in Aktion treten, als bloß die chemische. Der in Chloroform gelöste Chlorwasserstoff wirkt auf Marmorpulver nicht ein. Wohl aber genügt ein geringer Zusatz von Wasser, die Kohlensäureentwicklung hervorzurufen. Die konzentrierte Schwefelsäure, die auch den elektrischen Strom nur wenig leitet, greift das Zink nicht an. Erst bei der Verdünnung mit Wasser wird Wasserstoff entbunden. Während ferner die Ionen $H^{\cdot}$ und OH' sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht vereinigen, sobald sie zusammentreffen, bedarf das Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff einer Temperaturerhöhung, bevor die Reaktion erfolgt. Kupfer und Schwefel reagieren erst nach gehöriger Wärmezufuhr aufeinander, dagegen tritt die Sulfidbildung beim Zusammengießen wäßriger Lösungen von Kupfersulfat und Schwefelwasserstoff sofort ein. So ließe sich die Zahl derartiger Beispiele außerordentlich vermehren. Stets würden sie die hohe Aktivität der Ionen beweisen, und somit auch die Bedeutung des Dissoziationsvermögens des Wassers für chemische Umsetzungen begreiflich machen.

Es leuchtet ferner ein, daß die Reagentien, welche die Erkennung eines Elementes ermöglichen, wenn es sich im Ionenzustande befindet, nicht mehr verwendbar sind, sobald es mit anderen Elementen ein zusammengesetztes Ion bildet. So ist in dem ClO_3' des Kaliumchlorats, ferner im $C_2Cl_3O_2'$ der Trichloressigsäure das Chlor nicht mehr durch Silbernitrat nachweisbar. Zur Bildung solcher komplexen Ionen neigen ferner viele Metalle, wie Eisen, Kupfer und Silber. Sie erzeugen zusammen mit dem Cyan komplexe, fast farblose Anionen, in denen sie gegen Schwefelammonium nicht mehr reagieren. Das Kupfer vermag auch in das Anion der Weinsäure einzutreten, welchem es, wie die bekannte Fehlingsche Lösung zeigt, eine tiefblaue Farbe verleiht. Naturgemäß müssen bei der Elektrolyse solche Metalle, welche sich mit anderen Elementen zu Anionen vereinigen, gegen den Strom (zur Anode) wandern, was Küster[1]) mittels der

[1]) Ztschr. f. Elektrochemie 4, 105—113. 1898.

Fehlingschen Lösung in einem lehrreichen Versuch demonstriert. Kupfer und Quecksilber sowie besonders das Kobalt liefern in der Ammoniumgruppe komplexe Kationen, die in ihren Reaktionen von denen der einfachen Kationen ebenfalls abweichen. In den Lösungen des Alauns dagegen haben Aluminium und Kalium ihre normale Reaktionsfähigkeit beibehalten, weil sie beide nebeneinander als selbständige Kationen auftreten. Nur in solchen Fällen, wie sie der Alaun repräsentiert, darf man von wirklichen Doppelsalzen reden, während man früher in diesen Begriff die oben genannten komplexen Verbindungen ebenfalls einschloß.

Auch in die physiologische Chemie hat die Ionenlehre sich Eingang zu verschaffen gewußt. Für die Theorie selbst ist das Resultat der Versuche von PAUL und KRÖNIG[1]) höchst interessant, daß die giftige Wirkung der Metallsalze mit dem Dissoziationsgrad parallel läuft. Die alkoholischen Lösungen von Sublimat und Höllenstein sind ohne jeden Einfluß auf Milzbrandbazillen. Die Nichtgiftigkeit des Kaliumferrocyanids ist längst bekannt, aber erst die Dissoziationslehre gab die Erklärung hierfür. Man weiß jetzt, daß auch andere Metalle die giftige Wirkung, welche sie als Kationen ($Cu^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$) ausüben, größtenteils oder ganz verlieren, wenn sie in einen Anionenkomplex (selbst mit Cyan) eintreten. So ist die desinfizierende Wirkung des Kaliumsilbercyanids weit geringer, als die des Silbernitrats, und verdünnte Fehlingsche Lösung ist auf Pflanzenkeimlinge ohne schädlichen Einfluß.

§ 7. Experiment zum Nachweis freier Ionen.

Zum direkten Nachweis der Existenz freier Ionen führt OSTWALD[2]) einige Versuche an, von denen einer, und zwar in der folgenden Anordnung, leicht ausführbar erscheint. An die Enden eines 40 cm langen und 1 cm weiten Glasrohres *RR* (Fig. 25) ist rechtwinklig zu demselben je ein Rohr von der Größe eines Reagensglases angeschmolzen. Das eine ist mit einem Pfropfen dicht verschlossen, in dessen Durchbohrung ein Stab *a* chemisch reinen, amalgamierten Zinks stekt. Dem

---

[1]) Ztschr. f. physik. Chemie, 21, 414—450. 1897.

[2]) Ztschr. f. physik. Chem. 2, 271, 1888 und 3, 120, 1889.

andern Rohr, in dessen unterem Ende ein Platindraht *k* eingeschmolzen ist, wird, nachdem das Ganze mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt ist, ein Pfropfen aufgesetzt, der ein zweimal rechtwinklig gebogenes, mit einer gefärbten Flüssigkeit gefülltes Manometerrohr *M* trägt. Wird nun der Zinkstab mit dem positiven, der Platindraht mit dem negativen Pol

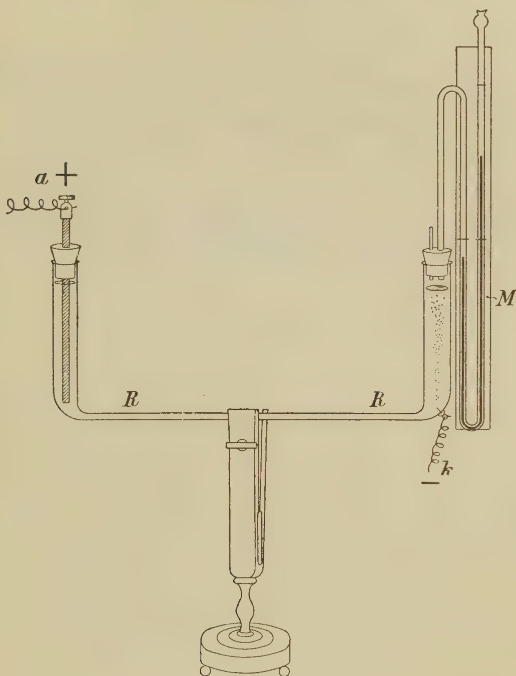


Fig. 25.

einer fünfzelligen Akkumulatorenbatterie verbunden, so tritt am Platindraht sofort Wasserstoff auf und bewirkt, daß die Flüssigkeit im Manometer steigt. Würde nun der Strom die Molekeln der Schwefelsäure erst zu zerlegen haben, so müßten die beiden Wasserstoffatome, denen das SO_4-radikal vom Zink entzogen wäre, durch das horizontale, 40 cm lange Rohr zum Platin wandern. Hierzu wäre, wie einer der früheren Versuche lehrte, eine Zeit von mehreren Stunden erforderlich.

Da aber der Wasserstoff tatsächlich gleich im Momente des Stromschlusses am Platin sichtbar wird, so müssen in der Nähe desselben freie Wasserstoffionen schon vorhanden gewesen, und diese müssen nach der Neutralisierung ihrer Ladungen in Gasform entbunden worden sein.

So erscheint die Dissoziationstheorie nicht nur gegen alle Einwände gerechtfertigt, sondern sie wird zur Erklärung mancherlei Vorgänge gefordert. Noch prägnanter aber wird ihre Richtigkeit durch Erscheinungen bewiesen, die einem Gebiete angehören, welches der Elektrolyse etwas ferner liegt. Hiervon soll der nächste Abschnitt handeln.

II. Abschnitt.

Die van't Hoffsche Theorie der Lösungen.

Gleichzeitig mit der Theorie der elektrolytischen Dissoziation der Ionen ist die VAN'T HOFFsche Theorie der Lösungen entstanden. Auch diese hat in der physikalischen Chemie seit der kurzen Zeit ihres Bestehens außerordentliche Erfolge erzielt.

Was hier ganz besonders in Betracht kommt, sind ihre innigen Beziehungen zur Dissoziationslehre, welche von ihr aufs kräftigste gestützt wird. Ferner führt sie zur Erläuterung des Begriffs des osmotischen Druckes, einer Größe, an welche die im III. Abschnitt zu behandelnde NERNSTsche Theorie der Entstehung des galvanischen Stromes direkt anknüpft. Aus diesen Gründen muß hier auf die VAN'T HOFFsche Theorie der Lösungen näher eingegangen werden, wenn sie auch auf den ersten Blick mit der Elektrochemie nichts zu tun hat.

---

1. Kapitel.

Der osmotische Druck.

§ 1. Diffusion und Osmose.

Wenn ein Körper sich in einer Flüssigkeit löst, ohne daß eine chemische Reaktion zwischen beiden stattfindet, so pflegt man den Vorgang der Lösung als einen rein physikalischen anzusehen und die Lösung selbst als ein molekulares Gemenge zu betrachten. Der Lösungsprozeß fester und flüssiger Stoffe ist in der Regel von einer Wärmeabsorption begleitet, die bei fortgesetztem Zusatz des Lösungsmittels so lange andauert, bis die Verdünnung eine Grenze erreicht, wo jene Wärmeänderungen nicht mehr merkbar sind. Das Volumen der gelösten Substanz ist dann gegenüber demjenigen des Lösungsmittels verschwindend klein. Für die folgenden wesentlich theoretischen Betrachtungen dieses Abschnitts handelt es sich um solche Lösungen, deren Konzentrationen sich jenem Grenzfall nähern.[1])

Schichtet man vorsichtig mittels einer an einem Glasstab befestigten Korkscheibe über die konzentriertere Lösung eines gefärbten Salzes, z. B. über eine wäßrige Lösung von Kaliumdichromat oder Kupfersulfat, eine verdünntere Lösung desselben Körpers, so beobachtet man, daß die Konzentration der letzteren allmählich wächst, während die der ersteren abnimmt. Es diffundieren die Molekeln des gelösten Stoffes gegen die Richtung der Schwere von Orten höherer nach solchen niedrigerer Konzentration, bis die Flüssigkeit in allen Teilen gleichartig geworden ist. Die Kraft, durch welche die Diffusion betrieben wird, entspricht dem Gasdruck, der die Molekeln eines Gasvolumens zwingt, einen größeren Raum einzunehmen, wenn ihnen derselbe geboten wird. Denn wie der Gasdruck die Gasmolekeln bis zu den neuen Grenzen treibt, so werden die Molekeln der gelösten Substanz gedrängt, sich in dem zugefügten Lösungsmittel zu verteilen,

[1]) Für gewisse Demonstrationsversuche sind freilich höher konzentrierte Lösungen anzuwenden, damit sie intensivere Effekte ergeben.

bis die gesamte Flüssigkeit eine gleichmäßige Konzentration erlangt hat.

Daß ein solcher Druck während des Diffusionsprozesses tatsächlich besteht, läßt sich zunächst durch folgenden Versuch dartun. Einen etwa 100 cm^3 großen Zylinder fülle man bis zum Rand mit einer konzentrierten, sirupartigen Zuckerlösung und verschließe ihn luftdicht mit Rindsblase. Wird er nun umgekehrt in ein Wasser enthaltendes Gefäß gesenkt, so wölbt sich die Membran allmählich in Form einer Kalotte heraus, die nach einigen Stunden eine Höhe bis zu 2 cm erlangt. Offenbar beruht diese Erscheinung darauf, daß die Zuckermolekeln das Bestreben haben, in das Wasser außerhalb des Zylinders zu diffundieren. Hieran werden sie aber durch die Membran größtenteils gehindert; sie spannen daher die letztere, während Wasser in den infolge dieser Spannung entstehenden Raum der Zylinderzelle eindringt. Jene Spannung der Membran ist eine ganz bedeutende, wie man sogleich erkennt, wenn man den Zylinder aus dem Wasser hebt und die Membran mittels einer feinen Nähnadel durchbohrt. Aus der kleinen Öffnung wird ein etwa 20 cm hoher Flüssigkeitsstrahl emporgeschleudert.

Den an diesem Versuch zu beobachtenden Vorgang, also die Durchdringung einer Membran seitens einer Flüssigkeit, hat man Osmose (ὠϑέω, ich treibe hindurch) und die Kraft, mit welcher die Molekeln des gelösten Körpers gegen die Membran drücken, den osmotischen Druck genannt. Derselbe erweist sich um so stärker, je konzentrierter die Lösung ist.

§ 2. Die Plasmolyse.

Um den genaueren Zusammenhang zwischen dem osmotischen Druck und der Konzentration zu erkennen, müßte die Membran vollkommen semipermeabel, d. h. nur durchlässig für die Molekeln des Lösungsmittels, nicht aber für die der gelösten Substanz sein. Diese Bedingung wird von einer tierischen Haut nicht ganz erfüllt, denn wenn man eine kleine Menge jenes Wassers, in welchem sich die beim vorigen Versuch benutzte zylindrische Zelle mehrere Stunden befand, mit einer Spur verdünnter Schwefelsäure kocht und sie zu einem

Überschuß einer erwärmten Fehlingschen Lösung (10 g Kupfertartrat + 500 g Wasser + 400 g reines Ätznatron) fügt, so entsteht ein roter Niederschlag von Kupferoxydul, durch welchen die Anwesenheit von Zucker konstatiert wird.

Vollkommen semipermeabler Membranen hat die Natur sich beim Bau der Pflanzenzellen bedient. Legt man die Oberhautzellen von der Unterseite des Mittelnerven der Blätter von Tradescantia discolor in 10prozentige Salpeterlösung, so beobachtet man mit Hilfe des Mikroskops, daß sich der Plasmaschlauch von der Zellwand loslöst. Der Plasmainhalt der Zellen kontrahiert sich, während die Salzlösung den Raum zwischen Zellwand und Plasma ausfüllt. H. de Vries, welcher 1884 die Osmose an Pflanzenzellen studierte, hat diese Erscheinung Plasmolyse genannt. Als semipermeable Membran fungiert hier das zarte Häutchen, welches die Plasmamasse einer Zelle umgibt. Dasselbe läßt aus dem Inhalt der Zelle Wasser eben dann hindurch, wenn die Konzentration der Salzlösung um ein Minimum größer ist als diejenige des Zellsaftes. Indem nun de Vries diejenigen Konzentrationen der wässrigen Lösungen verschiedener Körper ermittelte, die den plasmolytischen Zustand jener Pflanzenzellen eben noch hervorriefen, fand er, daß jene Lösungen äquimolekular waren, d. h. daß sie die gelösten Körper in solchen Mengen enthielten, die im Verhältnis der Molekulargewichte derselben standen. Äquimolekulare Lösungen zeigen daher gleichen osmotischen Druck, sie sind isotonisch (*ἰσότονος*, gleichgespannt).

Die Größe des osmotischen Druckes ist somit nur durch die Anzahl der gelösten Molekeln bedingt.

§ 3. Die semipermeablen Niederschlagsmembranen.

So wertvoll das Ergebnis von H. de Vries auch ist, so gestattet doch das plasmolytische Verfahren nicht, den osmotischen Druck einer Lösung von bestimmter Konzentration direkt zu messen. Hierzu sind Apparate erforderlich, deren wichtigster Teil eine künstlich hergestellte semipermeable Membran ist. In betreff der Mittel, letztere zu erzeugen, ist man bisher sehr beschränkt gewesen, da man nur wenige ge-

eignete Stoffe hat auffinden können, und die aus ihnen gewonnenen Membranen die gewünschte Eigenschaft nur gegen eine geringe Anzahl gelöster Substanzen gezeigt haben.

Die ersten Versuche rühren von TRAUBE[1]) her. Einer derselben sei hier mitgeteilt. Man bereite sich eine Mischung von 5 cm^3 einer 2,8 prozentigen Kupferacetatlösung und 0,5 cm^3 einer 10prozentigen Bariumchloridlösung, fülle durch Ansaugen eine etwa 5 mm weite Glasröhre mit jener Mischung teilweise an und verschließe sie oben mittels eines Gummischlauchs und Quetschhahnes. Alsdann senke man sie, bis die Niveaus gleich sind, in ein Gefäß ein, in welchem sich eine 2,4prozentige Kaliumferrocyanidlösung befindet. An der unteren Öffnung der Röhre bildet sich sehr bald der gallertartige Niederschlag von Kupferferrocyanid Cu_2FeCy_6, der wie eine Haut jene Öffnung abschließt. Diese Niederschlagsmembran läßt Wasser, aber fast kein Bariumchlorid hindurch. Es dringt also Wasser in die Glasröhre ein, und die Membran wölbt sich durch den osmotischen Druck, den die Bariumchloridlösung ausübt, in Form einer Blase heraus.

§ 4. Die Messung des osmotischen Druckes nach PFEFFER.

Um osmotische Versuche mit einer Kupferferrocyanidmembran in größerem Maßstabe auszuführen, handelte es sich noch darum, der Membran die gehörige Widerstandsfähigkeit zu geben. Es gelang dies PFEFFER[2]) dadurch, daß er die Membran innerhalb der Wand einer porösen Tonzelle entstehen ließ. Die Herstellung einer gehörig festen und zusammenhängenden Membran bietet einige Schwierigkeit, da das Material der Tonzellenwand nicht zuverlässig genug ist. Sie gelingt um so sicherer, je kleiner die Dimensionen der Zelle sind. PFEFFER benutzte Zellen, die nur 4,6 cm hoch und 1,6 cm weit waren. In dem Rand der mit einer Membran ausgestatteten Zelle (Fig. 26) befestigte er ein Verschlußstück aus Glas, brachte in dem seitlichen Tubus desselben ein

[1]) Archiv f. Anatomie und Physiologie, 87. 1867.

[2]) PFEFFER. Osmotische Untersuchungen, Leipzig 1877.

Quecksilbermanometer an, dessen freier Schenkel zugeschmolzen war, und senkte den ganzen Apparat, nachdem er mit der zu prüfenden Lösung vollständig gefüllt und fest verschlossen war, in ein größeres, Wasser enthaltendes Gefäß ein. Das Quecksilber des Manometers stieg allmählich in die Höhe. Mehrere Wochen aber vergingen, ehe es den Maximalstand erreicht hatte. Von diesem Moment an hielt der Druck der im geschlossenen Manometerschenkel komprimierten Luft dem osmotischen Druck das Gleichgewicht, und PFEFFER war auf diese Weise imstande, letzteren nach Atmosphären zu messen, also anzugeben, mit welcher Kraft die Molekeln des gelösten Körpers auf ein Flächenstück der Zellwand drücken, welches dem Querschnitt des Manometerrohres gleich ist.

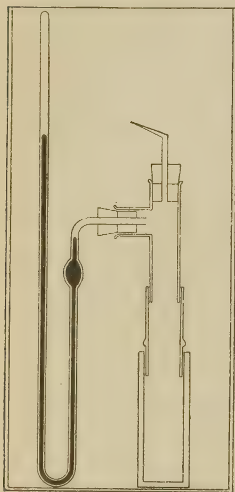


Fig. 26.

Anschaulicher noch wäre der Versuch der Messung des osmotischen Druckes, wenn sich folgender Apparat konstruieren ließe. Man denke sich das untere Ende einer langen, mit einer Skala versehenen Glasröhre von 1 cm^2 Querschnitt mit einer festen, semipermeablen Membran verschlossen und teilweise mit der zu prüfenden, verdünnten Lösung angefüllt. Dicht über der letzteren sei ein für Flüssigkeiten undurchlässiger Stempel angebracht, der sich in der Röhre ohne Reibung verschieben könnte. Man senke die Röhre vertikal in ein großes, mit Wasser gefülltes Gefäß, so daß das Niveau in der Röhre gleich demjenigen außerhalb derselben ist. Die Zelle würde dann durch die Membran Wasser aufnehmen. Der Stempel würde nach und nach gehoben werden und schließlich in einer bestimmten Lage stehen bleiben, bis nämlich das Gewicht der in der Röhre aufsteigenden Flüssigkeitssäule dem osmotischen Druck das Gleichgewicht halten würde. Befände sich eine konzentriertere Lösung in der Röhre, so würde die aufgenommene Wassermasse sehr beträchtlich sein. Dadurch würde die Konzentration der Lösung zu sehr

geändert werden, und das Gewicht der aufgestiegenen Flüssigkeitssäule würde einen zu kleinen Druck angeben. In diesem Fall hätte man dem Stempel Gewichtsstücke aufzulegen, bis er sich nicht mehr hebt, und diese würden dann als Maß des osmotischen Druckes gelten. Würde die aufgelegte Last noch vermehrt werden, so müßte der Stempel sinken; es würde aus der Röhre durch die semipermeable Membran so viel Wasser austreten, daß der vermehrte osmotische Druck der konzentrierter gewordenen Lösung gleich der aufliegenden Last wäre.

Die PFEFFERschen Versuche sind wegen ihrer hohen Bedeutung im Laufe der Zeit unter mehrfachen Abänderungen der Apparate wiederholt worden. Letztere gingen wesentlich darauf hinaus, die Niederschlagsmembran gegen die häufig nach vielen Atmosphären zählenden Druckkräfte resistenter zu machen. Man hatte Grund anzunehmen, daß hierdurch eine vollkommenere Semipermeabilität erreicht werden würde, und die Möglichkeit geboten wäre, die Untersuchungen auf eine größere Zahl von Substanzen auszudehnen. Mit Rücksicht hierauf sei besonders auf die Arbeiten von TAMMANN[1]) hingewiesen. Immerhin ist man bis jetzt dem Ziel nur wenig näher gerückt. Gute Resultate lassen sich mittels der von PRINGSHEIM in einem Gelatinesubstrat erzeugten, sehr dauerhaften Kupferferrocyanidmembran erwarten.

Die genaueren PFEFFERschen Messungen des osmotischen Druckes der Lösungen führten zu den beiden Gesetzen, daß der osmotische Druck einer Lösung sowohl der Konzentration als der absoluten Temperatur proportional ist. Bezeichnet P den osmotischen Druck in Atmosphären, c den Prozentgehalt, t die Celsiusgrade, T die absolute Temperatur und a eine von dem Molekulargewicht der gelösten Substanz abhängige Konstante, welche den osmotischen Druck bei 0^0 und der Konzentration von 1 % angibt, so ist

$$P = a \,.\, c\,(1 + 0{,}00366\ t) = a\ c\ \frac{T}{273}\,.$$

Für Rohrzucker ist nach PFEFFER a = 0,649 Atm.

---

[1]) Ztschr. f. physik. Chemie 9, 97. 1891.

Über die weiteren Konsequenzen der PFEFFERschen Gesetze wird § 7 dieses Kapitels handeln.

§ 5. Demonstrationsversuche.

Will man die PFEFFERschen Versuche nur qualitativ vorführen, so benutze man eine glockenförmige, 225 cm^3 große Glaszelle (Fig. 27), deren untere 7 cm weite Öffnung mit einer Tonplatte, dem von einer Tonzelle abgesägten und passend gefeilten Boden, mittels Siegellack fest verschlossen ist. Hat jene Glaszelle stundenlang in siedendem Wasser gelegen, so daß die Tonplatte mit Wasser injiziert ist, so wird sie mit einer 3 prozentigen Kaliumferrocyanidlösung gefüllt und in ein eine 3 prozentige Kupfersulfatlösung enthaltendes Gefäß bis zum gleichen Niveau eingesenkt. Die Tonplatte muß dicht schließen, was man daran erkennt, daß der braune Kupferferrocyanidniederschlag sich weder in der Glocke noch in dem Gefäß außerhalb derselben zeigt. Die so in der Masse der Tonplatte entstehende Membran hat nach drei Tagen eine genügende Dicke erreicht. Die Glocke ist nunmehr ein für allemal vorbereitet. Zu einem osmotischen Versuch wird sie mit einer 50-prozentigen Rohrzuckerlösung gefüllt und mit einem Pfropfen verschlossen, durch den ein mit einer Skala versehenes Thermometerrohr *r* von 1,3 mm lichter Weite gesteckt ist. In das Lumen dieses Rohres wird vorher etwas gepulvertes Alkaliblau geschüttet, welches an den Wandungen der Röhre adhäriert und durch die blaue Farbe, die es der aufsteigenden Zuckerlösung erteilt, das Niveau derselben besser erkennbar macht. Wird nun der Apparat mittelst des Korkes *k* in dem mit Wasser gefüllten Zylinder *C* befestigt, so rückt die Flüssigkeit im Thermometerrohr pro Minute durchschnittlich 1 mm vor. Nach dem Versuch, selbst wenn er fünf Stunden dauert, zeigt das Wasser des Zylinders *C* mit Fehlingscher Lösung nur Spuren einer Zuckerreaktion.

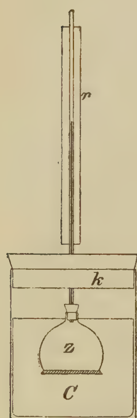


Fig. 27.

Für Demonstrationsversuche liefert ferner eine zylindrische

PUKALLsche Filterzelle,[1]) deren Wand aus gehörig fester, poröser Porzellanmasse besteht, befriedigende Resultate. Eine derartige Zelle von 38 cm^3 Inhalt wurde in folgender Weise präpariert. Durch wiederholtes Evakuieren unter der Luftpumpe wurde sie mit Wasser vollständig durchtränkt. Hierauf wurde sie mit einer 3-prozentigen Kaliumferrocyanidlösung gefüllt, mit einem höchstens einen Centimeter tief eingesetzten Propfen, der mit einer beiderseits offenen Glasröhre versehen war, verschlossen und bis über den Rand in eine 3-prozentige Kupfersulfatlösung getaucht. Nach sieben Tagen hatte sich ungefähr in der Mitte der Zellwand eine genügend feste Kupferferrocyanidmembran gebildet. Zu einem Demonstrationsversuch fülle man die so vorbereite Zelle mit einer 50-prozentigen Zuckerlösung und verschließe sie mit einem möglichst tief einzudrückenden Gummipfropfen. Letzterer ist, wie bei dem durch die Fig. 28 dargestellten, zum folgenden Versuch gehörenden Apparat, mit einem ⊢-förmigen Glasaufsatz *S* zu versehen. In dem seitlichen Tubus *T* desselben ist mittels eines Gummipfropfens das mit der Kugel *k* und dem Trichterchen *t*, sowie mit einer Skala ausgestattete Manometerrohr *M* befestigt, welches in beiden Schenkeln eine Lackmuslösung enthält. Das Rohr *S* ist nun ebenfalls mit Zuckerlösung zu füllen und mit einem Pfropfen *p* fest zu verschließen. Um aber hierbei jedwedes Luftbläschen zu beseitigen, steckt man durch *p* ein Glasröhrchen *r* und schmelzt das kapillare Ende desselben in der Flamme eines BUNSENschen Brenners zu. Wird nun die Zelle bis über den Rand in einen Wasser enthaltenden Zylinder gesenkt, so steigt die Lackmuslösung im Manometerrohr pro Minute durchschnittlich 10 mm, wenn das Lumen dieses Rohres 0,79 mm weit ist. Die osmotische Wasseraufnahme erfolgt also etwa viermal so schnell als bei dem vorigen Versuch.

Die mit einer Niederschlagsmembran ausgestattete PUKALLsche Zelle erscheint auch für quantitative osmotische Versuche brauchbar zu sein. Als nämlich eine nur 1-prozentige Zuckerlösung in den Apparat gebracht, und das Manometer mit

---

[1]) Dieselbe ist zu erhalten in der Kgl. Porzellan-Manufaktur, Berlin. Leipzigerstr. 2. Preis 0,75 M.

Quecksilber gefüllt wurde, stieg letzteres innerhalb mehrerer Wochen bis zu einer Höhe, die dem von PFEFFER gefundenen Druckwerte sehr nahe kam. Im Wasser außerhalb der Zelle war keine Spur von Zucker zu entdecken.

Folgende Versuchsanordnung hat schon PFEFFER empfohlen. Sie eignet sich zwar nicht zur Druckmessung, hat aber den Vorzug, sich leicht und schnell für Demonstrationszwecke ausführen zu lassen. Anstatt der Tonzelle bediene man sich eines 12 cm langen und 2,5 cm weiten Glasrohres *R* (Fig. 28). Der untere umgelegte und abgeschliffene Rand desselben wird mit Compoundmasse oder Schellack bestrichen und mit festem Pergamentpapier *H* dicht überbunden. In letzerem wird dann auf die angegebene Weise die Niederschlagsmembran hervorgerufen. Im übrigen verfährt man, wie schon oben dargestellt ist, und befestigt schließlich das Glasrohr *R* mittels eines Korkes in dem Halse der mit Wasser gefüllten Flasche *F*. Nur ist noch zu bemerken, daß man, um die in der sich spannenden Niederschlagsmembran während des Versuchs etwa entstehenden Schäden auszubessern, der Zuckerlösung 0,1 $^0/_0$ Kaliumferrocyanid und dem Wasser 0,09 $^0/_0$ Kupfernitrat hinzuzufügen hat. Je nach der Dicke der Niederschlagsmembran fällt die Geschwindigkeit, mit welcher die Manometerflüssigkeit steigt, etwas verschieden aus. Nach einer dreitägigen Einwirkung der Kupfersulfat- und Kaliumferrocyanidlösung hob sich der Flüssigkeitsfaden des Manometers in einer Minute durchschnittlich 1 bis 2 mm. Bei Benutzung eines nicht präparierten Pergamentpapiers steigt die Flüssigkeit im Manometer anfangs zwar etwa doppelt so schnell; aber es tritt, was für die Dauer von ungefähr zwei Stunden nicht geschieht, wenn das Papier mit der Niederschlagsmembran versehen ist, Zucker in das Wasser über, und außerdem ist die maximale Steighöhe im Manometerrohr geringer.

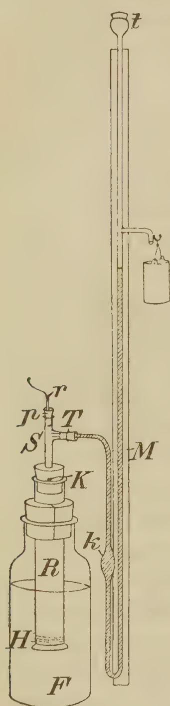


Fig. 28.

§ 6. Die Horstmannsche Gasgleichung.

Auf die Analogie der von Pfeffer experimentell gefundenen Gesetze mit den Gasgesetzen von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac hat zuerst van't Hoff[1]) hingewiesen und hierdurch, wie der folgende § zeigen wird, die so außerordentlich anschauliche Theorie der Lösungen begründet.

Wenn ein Gas unter dem Druck p_0 bei der Temperatur von 0^0 das Volumen v_0 hat, so hat es nach jenen Gasgesetzen unter dem Druck p und bei der Temperatur von t^0 das Volumen.

$$v = \frac{v_0 p_0 (1 + \alpha t)}{p} = \frac{v_0 p_0}{p} \cdot \frac{T}{273},$$

wobei nach Regnault $\alpha = 0{,}003665 = \frac{1}{273}$ für Luft und näherungsweise für alle Gase ist.[2]) Indessen ist in der allgemeinen Chemie noch eine einfachere Form der Gasgleichung gebräuchlich. Da jene beiden Gesetze für alle idealen Gase gelten, also von der chemischen Zusammensetzung derselben unabhängig sind, so stellte bekanntlich Avogadro den Satz auf: Gleiche Volumina aller Gase enthalten unter den gleichen Bedingungen des Druckes und der Temperatur eine gleiche Anzahl von Molekeln, einen Satz, der sich nicht bloß durch die zahllosen Molekulargewichtsbestimmungen bewährt hat, sondern auch von den Gesetzen der Thermodynamik direkt gefordert wird. 1 Liter Wasserstoff wiegt bei 0^0 und 76 cm Barometerstand 0,08956 g; und 1 g-Molekel, d. h. 2 g Wasserstoff, nimmt somit unter den normalen Verhältnissen den Raum von 22,38 Litern ein. Nach der Avogadroschen Regel müssen daher die normalen Volumina sämtlicher Gase 22,38 Liter betragen, wenn sie die in Grammen ausgedrückte Molekulargewichtsmenge enthalten. Geht man nun nach Horstmann in der Gasformel $pv = p_0 v_0 T/273$ von dem g-Molekularvolumen $v_0 = 22{,}38$ Liter $= 22\,380$ cm^3

---

[1]) Ztschr. f. physik. Chemie 481. 1887.

[2]) Zur Demonstration der Gasgesetze sei auf einen sehr geeigneten Apparat in Lorscheids Lehrbuch der anorganischen Chemie 8, 1887, verwiesen.

aus und berücksichtigt, daß 76 cm^3 Quecksilber 1033,3 g wiegen, mißt also p nach Grammen und v nach Kubikzentimetern, so nimmt jene Formel die einfachere Gestalt

$$p\,v = \frac{1033{,}3\,.\,22380\,.\,T}{273} = 84700\,T\,g\,.\,cm,$$

oder wenn man p nach Atmosphären und v nach Litern mißt, die Gestalt

$$p\,v = \frac{22{,}38\,.\,T}{273} = 0{,}0819\ T\ \text{Liter-Atmosphären},$$

(1 Liter-Atmosphäre = 1033,3 . 100 . 10 . g . cm = 10,333 kg . m), oder endlich, da 42750 g . cm = 1 g-cal. sind, die Gestalt

$$p\,v = \frac{84700\,.\,T}{42750} = 2\,T\ \text{g-cal.}$$

an. Die Gleichung für pv in der einen oder andern Form läßt sich also allgemein schreiben:

$$p\,v = R\,T.$$

Wenn man daher die in den nämlichen Einheiten gemessenen Molekularvolumina der Gase mit den betreffenden Drucken multipliziert und das Produkt durch die absoluten Temperaturen dividiert, so erhält man für alle Gase eine konstante Zahl R. Jene Gleichung umfaßt nun nicht bloß die beiden Gasgesetze, sondern schließt in sich auch die Avogadrosche Regel ein.

Folgende Beispiele mögen die Anwendbarkeit jener Gasgleichung dartun.

a) Um zu berechnen, welches Volumen in Litern 5 g Wasserstoff bei 27° und 72 cm Barometerstand = 72/76 Atm. erfüllen, bestimme man zunächst das Volumen von 2 g Wasserstoff

$$v = \frac{0{,}0819\,.\,(273 + 27)}{72/76}$$

woraus sich das von 5 g Wasserstoff

$$= \frac{0{,}0819\,(273 + 27)}{72/76} \cdot \frac{5}{2} = 64{,}837\ \text{Liter}$$

ergibt.

b) Soll das Gewicht von 80 Litern Kohlendioxyd bei 78 cm Barometerstand und 30^0 gefunden werden, so ermittele man das Gramm-Molekularvolumen (44 g CO_2) bei 78/76 Atm. und 30^0

$$v = \frac{0,0819(273 + 30)}{78/76}$$

und nach der Proportion $v : 44 = 80 : x$ das zu suchende Gewicht

$$x = \frac{78/76}{0,0819(273 + 30)} \cdot 80 \,.\, 44 = 145,5 \text{ g}$$

c) Welche Arbeit vermag 1 kg Sauerstoff zu leisten, wenn er bei Atmosphärendruck um 100^0 erwärmt wird? 1 kg Sauerstoff enthält $1000/32 = 31,25$ g-Mol. Folglich beträgt die Arbeit

$$84700 \,.\, 31,25 \,.\, 100 = 264687500 \text{ g . cm}$$
$$= 2646 \text{ kg . m},$$
oder $0,0819 \,.\, 31,25 \,.\, 100 = 256$ Liter-Atmosphären,
oder $2 \,.\, 31,25 \,.\, 100 = 6187$ g-cal.

§ 7. Das van't Hoffsche Gesetz der Lösungen.

Der Horstmannschen Gasgleichung bediente sich nun auch van't Hoff bei seinen Spekulationen über den osmotischen Druck. Es ergab sich zwischen diesem Druck P und dem Gasdruck p eine überraschend nahe Beziehung, indem er die Formel $pv = 0,0819\,T$ Liter-Atm. auf die Pfefferschen Resultate anwendete. Den osmotischen Druck $P = 0,649$ Atm., den eine 1-prozentige Rohrzuckerlösung bei 0^0 ausübt, setzte er in jene Gleichung für p ein. Da ferner 100 g Wasser, wenn darin 1 g Zucker gelöst wird, den Raum von 100,6 cm^3 einnehmen, so würde 1 g-Mol., d. h. 342 g Zucker, in $100,6 \,.\, 342$ cm^3 $= 34,4$ Litern einer 1-prozentigen Lösung enthalten sein. Dieses Volumen setzte er für v und fand $R = 0,649 \,.\, 34,4/273$ $= 0,0818$ Liter-Atm., also fast denselben Wert, wie ihn die Gasgleichung zeigt. Anderseits berechnete er den Druck eines Gases, dessen Volumen mit einer 1-prozentigen Rohrzuckerlösung äquimolekular ist, also in 34,4 Litern ebenfalls

1 g-Mol. enthält, bei denjenigen Temperaturen, bei denen PFEFFER die osmotischen Drucke bestimmt hatte. In Tabelle X sind die Werte der beiden Drucke zusammengestellt.

Tab. X.

Temperatur T	Gasdruck in Atm. berechnet nach $p = \frac{0{,}0819}{34{,}4} T$	Osmot. Druck P in Atm. gefunden von PFEFFER
273,0	0,650	0,649
279,8	0,667	0,664
286,8	0,683	0,686
288,5	0,687	0,691

Die Werte für p beweisen, daß bei Zunahme der Temperatur um 1^0 der osmotische Druck nahezu um 1/273 wächst, daß also diese Druckvermehrung ebenso erfolgt wie bei Gasen.

Tab. XI.

Prozente der Zuckerlösung	V die Anzahl Liter, in denen 1 g-Mol. Zucker	Gasdruck berechnet nach $p = \frac{0{,}0819 \,.\, 288}{V}$ Atm.	Osmot. Druck P in Atm. gefunden von PFEFFER
1	34,4	0,687	0,691
2	17,3	1,349	1,337
4	8,8	2,667	2,739
6	5,9	3,956	4,046

In der Tabelle XI sind neben den bei 15^0 (T = 288) und verschiedenem Prozentgehalt der Zuckerlösung von PFEFFER bestimmten osmotischen Drucken P die für 15^0 berechneten Drucke p äquimolekularer Gasvolumina verzeichnet. Die Übereinstimmung der Größen p und P ist evident, und dasselbe hat sich außer für Rohrzucker auch für andere

organische Substanzen, soweit der osmotische Druck ihrer Lösungen experimentell ermittelt wurde, herausgestellt.

Die Gasgleichung $pv = 0{,}0819\ T$ Liter-Atm. hat somit auch unmittelbar für Lösungen Gültigkeit, wenn anstatt des Gasdrucks p (in Atm.) der osmotische Druck P, und anstatt des Gasvolumens v (in Litern) das Volumen V der Lösung tritt, nämlich die Anzahl Liter, welche 1 g-Mol. der Substanz enthalten. Auf Grund dieser Übereinstimmung kam VAN'T HOFF zu dem Schluß: der osmotische Druck ist gleich dem Gasdruck, den man beobachten würde, wenn man sich das Lösungsmittel entfernt denkt und annimmt, daß die gelöste Substanz in Gasgestalt bei der gleichen Temperatur den gleichen Raum als die Lösung ausfüllt, oder mit anderen Worten: Die Molekeln einer gelösten Substanz üben bei osmotischen Vorgängen gegen eine semipermeable Membran denselben Druck aus, mit welchem sie in Gasform bei der nämlichen Konzentration und der nämlichen Temperatur auf die Wände der gewöhnlichen Gefäße drücken würden.

Indem so VAN'T HOFF auf Grund der PFEFFERschen Versuche die AVOGADROsche Regel auf die Lösungen ausdehnte, bestätigte er zugleich das Gesetz von DE VRIES, nach welchem der osmotische Druck nicht durch die Qualität der Molekeln der gelösten Substanz, sondern nur durch die Anzahl derselben bedingt wird, und knüpfte hieran ferner die Folgerung, daß unter normalen Verhältnissen eine Substanz (Nichtelektrolyt) durch den Vorgang der Lösung in Einzelmolekeln zerlegt wird.

Auch in energetischer Beziehung müssen sich die Lösungen wie die Gase verhalten. Es muß also infolge der durch das Produkt $V \cdot dP$ gemessenen Änderung der Volumenergie einer Lösung dieselbe Arbeit geleistet werden, wie von einem äquimolekularen Gasvolumen unter entsprechenden Verhältnissen des Druckes und der Temperatur. Hierauf beruht überhaupt die Messung des osmotischen Drucks durch den PFEFFERschen Apparat, insofern die Luft im geschlossenen Schenkel des Manometers so weit komprimiert, und im offenen Manometerschenkel das Quecksilber so hoch gehoben wird, bis der so entstehende Gegendruck dem osmotischen Druck

gleich kommt. Im ersteren Fall findet eine bloße Verschiebung der Volumenenergie, im zweiten eine Verwandlung der Volumenergie in Distanzenergie statt. In einem offenen Manometerschenkel würde eine 1-prozentige Rohrzuckerlösung eine Steigung derselben um 6,7 m veranlassen. Betrüge der Querschnitt dieses Schenkels 1 cm^2, so würde diese osmotische Arbeit 670 . 981 . 670/2 = 219000 Erg sein, denn 1 cm^3 setzt der Hebung einen Widerstand von 981 Dynen entgegen, und der mittlere Weg ist 670/2 cm. Würde man unterhalb dieser Höhe jenen Schenkel mit einem seitlichen Ausflußrohr versehen, so würde aus demselben so lange Flüssigkeit ausfließen, bis die Lösung in der Zelle durch die Wasseraufnahme so verdünnt wäre, daß ihrem osmotischen Druck durch den hydrostatischen Druck der Flüssigkeitssäule des Manometers das Gleichgewicht gehalten würde. Auf diese Weise könnte der Apparat als Wasserhebungsmaschine arbeiten (s. Fig. 28 das Eimerchen am seitlichen Zweigrohr des Manometers).

Noch deutlicher wird die Analogie des osmotischen Druckes mit dem Gasdruck, wenn man sich nach van't Hoff folgende Vorrichtung konstruiert denkt. In einem vertikalen, unten geschlossenen und oben offenen Glasrohr befinde sich eine auf und ab bewegliche, dicht schließende, aus einer semipermeablen Masse bestehende Querwand. Oberhalb derselben sei Wasser, während der Raum unter ihr von einer Lösung eingenommen werde. Wäre nun der Druck der Wassersäule größer als der osmotische Druck der Lösung, so würde sich die Querwand senken, und die Lösung würde konzentrierter. Wäre er geringer, so würde sie sich heben, und die Lösung würde mehr Wasser aufnehmen, also verdünnt werden. In beiden Fällen würde die Verschiebung der Querwand so lange stattfinden, bis ein osmotischer Druck hergestellt wäre, der durch den Druck der Wassersäule eben kompensiert würde.

Die Arbeitsfähigkeit einer Lösung ist also gerade so wie die eines Gasvolumens um so größer, je mehr das Volumen verkleinert, d. h. je konzentrierter die Lösung gemacht wird. Dieselbe Arbeit aber, welche der osmotische Druck einer Lösung leistet, falls der letzteren Gelegenheit geboten wird, durch eine semipermeable Wand Lösungsmittel aufzunehmen,

muß aufgewendet werden, um den früheren Konzentrationsgrad wiederherzustellen. Zwar kann diese bei der Konzentrierung einer Lösung aufzuwendende Arbeit durch einen osmotischen Versuch direkt nicht gemessen werden, weil jene VAN'T HOFFsche Vorrichtung nicht ausführbar ist. Wohl aber kann die Messung indirekt durch die Vorgänge des Siedens und Gefrierens, die überhaupt eine genauere Bestimmung des osmotischen Druckes ermöglichen (s. II. Abschnitt 3. und 4. Kapitel), gemacht werden.

Was den Wert des osmotischen Druckes anbetrifft, so muß es auffallen, daß derselbe schon bei verdünnten Lösungen hoch ist. Beträgt er doch bei einer 5-prozentigen Rohrzuckerlösung von 0^0 schon $5 . 0{,}649 = 3{,}2$ Atm., und berechnet man den osmotischen Druck einer etwa halb gesättigten Ammoniaklösung, welche in 100 cm^3 ungefähr 51 g NH_3, also in 0,033 Litern 17 g = 1 g-Mol. NH_3 enthält, so ergeben sich bei 0^0 nach der Gleichung $0{,}033\,P = 0{,}0819 . 273$ sogar 671 Atm. Wenn dennoch die Gefäße, in denen man solche Lösungen aufbewahrt, nicht zersprengt werden, so liegt dies daran, daß der nach Tausenden von Atmosphären berechnete Binnendruck die einzelnen Teilchen dieser Flüssigkeiten zusammenhält. Der osmotische Druck könnte erst dann zur Geltung kommen und eventuell die Wände der Gefäße zertrümmern, falls diese semipermeabel wären, und man die Gefäße in das Lösungsmittel einsenken würde.[1])

---

2. Kapitel.

Der Dampfdruck der Lösungen.

§ 1. Messung des Dampfdruckes der Flüssigkeiten.

Der maximale Dampfdruck einer Flüssigkeit bei bestimmter Temperatur läßt sich nach DALTON in Millimetern Quecksilber messen. Man hat nur nötig, eine etwa 80 cm lange und etwa

---

[1]) OSTWALD, Lehrbuch der allgem. Chemie I, 673. 1891.

1 cm weite Glasröhre mit luftfreiem Quecksilber zu füllen, sie in einer Quecksilberwanne umzukehren und alsdann in ihr ein ungefähr 1 cm^3 großes Fläschchen aufsteigen zu lassen, welches ganz mit der zu prüfenden Flüssigkeit gefüllt und mit einem lose aufgesetzten Glasstöpsel verschlossen ist. Letzterer wird, wenn das Fläschchen in das barometrische Vakuum gelangt, abgeworfen. Ein Teil der Flüssigkeit verdampft, und der Druck dieses Dampfes drückt das Quecksilber um eine bestimmte Anzahl von Millimetern herab, welche die maximale Dampfspannung der Flüssigkeit bei der Temperatur des Versuchs angibt. Mit der Ablesung des Quecksilberstandes hat man etwa 10 Minuten zu warten, und ferner ist es nötig, durch wiederholtes Neigen der Röhre ihre Wände gehörig zu benetzen. Die Größe des barometrischen Vakuums kommt für den gemessenen Dampfdruck nicht wesentlich in Betracht. Sie würde nur das Quantum des entstehenden Dampfes variieren, dessen Gesamtgewicht aber den Stand des Quecksilbers kaum beeinflußt. Das Resultat ist indessen unbrauchbar, wenn das Barometerrohr nicht völlig luftleer bleibt, sowie wenn die in Frage kommende Flüssigkeit Verunreinigungen enthält.

Der Wert der maximalen Dampfspannung einer Flüssigkeit ist ein Maß für die Flüchtigkeit derselben. Bei 16° beträgt sie für Wasser nur 13,5, für Äther dagegen 374 mm.

§ 2. Die Raoultschen Gesetze des Dampfdruckes der Lösungen.

Die im Barometerrohr gemessene Depression des Quecksilbers fällt nun geringer aus, wenn in der Flüssigkeit eine Substanz gelöst ist. Dies ist begreiflich, wenn man erwägt, daß die Verdampfung das Volumen der Flüssigkeit verringert, und daß der osmotische Druck, der eher eine Vermehrung des Lösungsmittels herbeizuführen bestrebt ist, die Verdampfung desselben hemmt. Die sich auf die Dampfdruckverminderung der Lösungen beziehenden Gesetze sind am Ende des vorigen Jahrzehnts von Raoult[1]) in

[1]) Ztschr. f. physik. Chemie, 353. 1888.

Grénoble experimentell ermittelt. Die Arbeiten dieses Forschers waren deshalb erfolgreicher als die seiner Vorgänger (WÜLLNER, BABO), weil er von den flüchtigeren Lösungsmitteln ausging und vor allem die Lösungen solcher indifferenter, den galvanischen Strom nicht leitender Substanzen, deren eigener Dampfdruck minimal ist, untersuchte. Auf Grund der nach der barometrischen Methode ausgeführten Versuche war RAOULT zu folgenden Sätzen gelangt.

1. Die relative Dampfdruckverminderung $(p - p_1)/p$, wenn p und p_1 die Dampfdrucke des reinen Lösungsmittels bezw. der Lösung bezeichnen, ist von 0^0 bis 20^0 von der Temperatur unabhängig.

2. Sie wächst der Menge der gelösten Substanz proportional, falls die Konzentrationen nicht zu groß sind.

3. Bezieht man sie diesem Proportionalitätsgesetz gemäß auf 1 g-Mol. Substanz, die in 100 g Lösungsmittel gelöst wäre, so erhält man die molekulare Dampfdruckverminderung.

$$\frac{p - p_1}{p} \cdot \frac{m}{l},$$

wenn l die zum Versuch verwendete Substanz in Grammen, und m ihr Molekulargewicht ist. Die molekulare Dampfdruckverminderung ist für die Lösungen der verschiedenen Substanzen, die mit dem nämlichen Lösungsmittel hergestellt sind, konstant, also, wie auch der osmotische Druck, nur durch die vorhandene Anzahl der Molekeln der gelösten Substanzen bedingt.

4. Berechnet man, indem man die Gewichtsmengen der Substanz und des Lösungsmittels durch die zugehörigen Molekulargewichte dividiert, die Anzahl n und N der Molekeln beider, so besteht für alle Lösungsmittel die Gleichung

$$\frac{p - p_1}{p} = \frac{n}{N + n},$$

d. h. die relative Dampfdruckverminderung ist für alle Lösungsmittel gleich dem Verhältnis der Anzahl der Molekeln der Substanz zu der Gesamtzahl der in der Lösung vorhandenen Molekeln der Substanz und des Lösungsmittels.

§ 3. Demonstrationsversuche.

Falls man auf genauere Messungen des Dampfdruckes, wie sie RAOULT unter Anwendung sehr sorgfältig gereinigter Materialien, sowie durch kathetometrische Ablesung des Quecksilberstandes und Korrektion desselben erhielt, verzichten will, läßt sich jenes zweite Gesetz, auf das es wesentlich ankommt, durch den nächsten Versuch veranschaulichen. Man fülle vier gleich lange, mit Millimeterskalen versehene Barometerröhren R_1, R_2, R_3 und R_4 (Fig. 29) mit gut gereinigtem Quecksilber und befestige sie gleich weit entfernt in umgekehrter Stellung in einer Wanne W. Waren die Luftbläschen gänzlich beseitigt, so müssen die Quecksilberniveaus gleich sein. Alsdann bringe man in drei Fläschchen F von beistehender Form, wie sie zur HOFMANNschen Dampfdichtebestimmung dienen, reinen Äther bezw. Lösungen von 12,2 und 24,4 g Benzoësäure in 100 g Äther. Die Füllung läßt sich am besten in der Weise bewerkstelligen, daß man die Fläschchen an einem Platindraht in die in der Wägeflasche befindlichen Flüssigkeiten einsenkt und sie, nachdem die letzteren eingedrungen sind, schnell mit dem Stöpsel verschließt. Sind sie äußerlich durch Aufspritzen von Äther gut gereinigt, so lasse man sie der Reihe nach mit dem Stöpsel nach unten in drei jener Röhren, R_2, R_3 und R_4 aufsteigen. Die vierte Röhre R_1 bleibt zur Messung des Luftdrucks reserviert. Nach einiger Zeit haben sich die Quecksilberniveaus konstant eingestellt, und es zeigt sich, daß dieselben, wenn man sie sich durch Linien verbunden denkt, sämtlich in einer geneigten Geraden

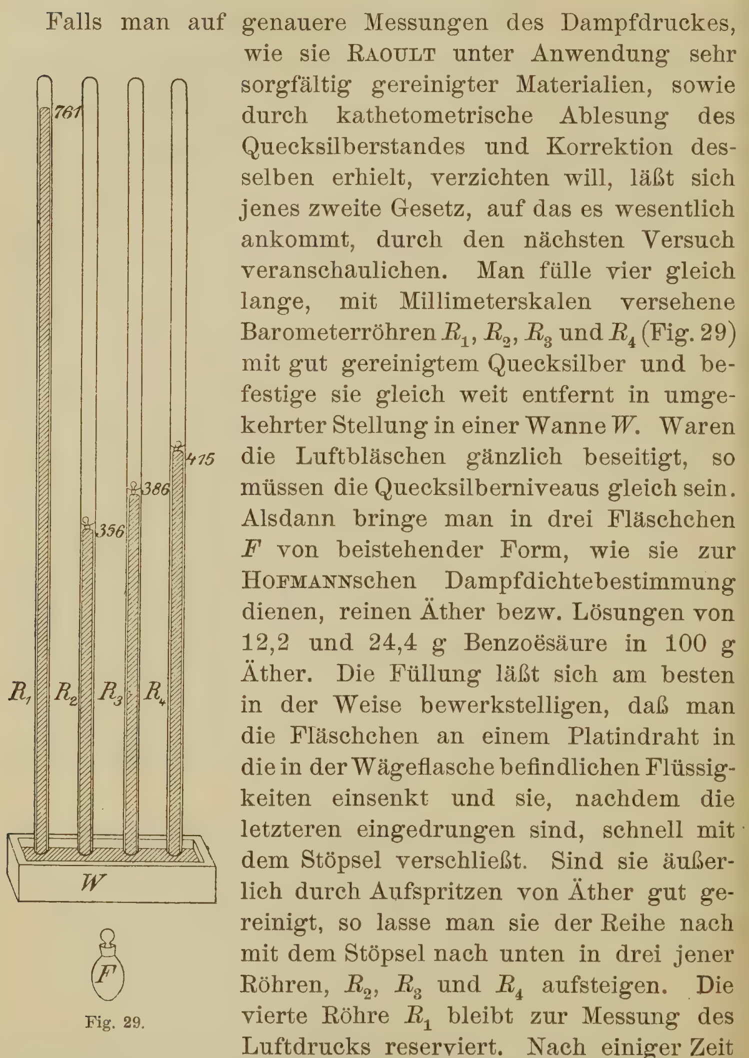


Fig. 29.

liegen, wie es die im zweiten Gesetz ausgesprochene Proportionalität verlangt. Obwohl die an den Skalen direkt abgelesenen Zahlen nur als Näherungswerte gelten können, sind sie doch geeignet, zum Verständnis der RAOULTschen Gesetze beizutragen. Sie mögen daher nebst den Daten zweier anderen Versuche und den sich anschließenden Berechnungen in der Tabelle XII Platz finden (s. Seite 114 u. 115).

Die Zahlen in den Kolumnen 7 und 8 lassen das zweite bezw. dritte Gesetz von RAOULT annähernd erkennen. Auch stimmen die in der Kolumne 9 mit denen in 7 leidlich überein, wie es das vierte Gesetz fordert. Die Zahlen der Kolumne 10 sind durch Division der Werte der molekularen Dampfdruckverminderung durch das Molekulargewicht des Lösungsmittels (durch 74 für Äther, durch 78 für Benzol) erhalten. Sie geben also die relative Dampfdruckverminderung für den Fall an, daß 1 g-Mol. Substanz in 100 g-Mol. Lösungsmittel gelöst wäre, und gleichen für beide Lösungsmittel fast dem Wert $1/(100+1) = 0{,}00999$.

§ 4. Bestimmung des Molekulargewichts.

Auf Grund der Formel $(p - p_1)/p = n/(N + n)$ kann nach RAOULT das Molekulargewicht m der gelösten Substanz berechnet werden, und insofern sind die Dampfdruckmessungen geeignet, als Kontrolle der Molekulargewichtsbestimmungen zu dienen. Bezeichnet nämlich M das Molekulargewicht des Lösungsmittels, L die in der Lösung vorhandene Menge desselben in Grammen, m und l die entsprechenden Werte für die gelöste Substanz, so ist

$$\frac{p - p_1}{p} = \frac{l/m}{L/M + l/m} = \frac{l\,M}{L\,m + l\,M},$$

folglich

$$m = M \cdot \frac{l}{L} \cdot \frac{p_1}{p - p_1}.$$

In der Kolumne 11 der Tabelle XII stehen die aus den Versuchsdaten für Benzoësäure, Salicylsäure und Naphtalin berechneten Molekulargewichte

Tab. XII.

1	2	3	4	5	6	7
Lösungsmittel	Gelöste Substanz	Versuchs-temperatur	Barometer-stand	p	p_1	$\frac{p - p_1}{p}$
I. Äther 100 g	Benzoësäure 12,2	17,75	761	405	375	0,0740
II. „ „	„ 24,4	17,75	761	405	346	0,1456
III. „ „	Salicylsäure 13,8	19,00	755	420	388	0,0762
IV. „ „	„ 27,6	19,00	755	420	355	0,1547
V. Benzol 100 g	Naphtalin 12,8	21,00	758	85,5	79	0,0762

§ 5. Beziehungen zwischen dem osmotischen Druck und dem Dampfdruck der Lösungen.

Da für äquimolekulare Lösungen desselben Lösungsmittels sowohl der osmotische Druck als auch die relative Dampfdruckverminderung konstant sind, so ist anzunehmen, daß beide Größen im kausalen Zusammenhang miteinander stehen. In der Tat hat van't Hoff durch eine thermodynamische Rechnung das eine Gesetz von dem anderen abgeleitet.

Auf einfacherem Wege hat Ostwald,[1]) einer Betrachtungsweise von Arrhenius folgend, aus dem Gesetz des osmotischen Druckes das Raoultsche Gesetz entwickelt. Seine Deduktionen mögen hier kurz wiedergegeben werden. Eine Glocke *g* (Fig. 30), die unten mit einer semipermeablen Membran *m* abgeschlossen und oben mit einem Steigrohr von 1 cm^2 Querschnitt versehen ist, enthalte eine Lösung aus N g-Mol. Lösungsmittel und n g-Mol. Substanz und sei in ein mit dem reinen Lösungsmittel gefülltes Gefäß *F* bis *f* eingesenkt. Man stelle sich ferner vor, daß der ganze Apparat auf eine Platte *A* gesetzt und mit einer Glocke *G* überdeckt sei, und daß im Innern derselben ein Vakuum erzeugt würde. Infolge des osmo-

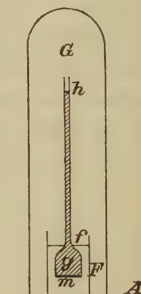


Fig. 30.

[1]) W Ostwald. Lehrbuch der allgemeinen Chemie. I, 728. 1891.

Tab. XII.

8	9	10	11	12
			Molekulargewicht berechnet	sonst gefunden
$\frac{p-p_1}{p}\cdot\frac{m}{l}$	$\frac{n}{N+n}$	$\frac{1}{74(78)}\cdot\frac{p-p_1}{p}\cdot\frac{m}{l}$	$m=M\cdot\frac{l}{L}\cdot\frac{p_1}{p-p_1}$	
0,740	0,0689	0,00999	113	122
0,728	0,1289	0,00984	106	122
0,762	0,0689	0,01030	124	138
0,773	0,1289	0,01040	112	138
0,762	0,0723	0,00977	121	128

tischen Vorganges möge die Lösung im Steigrohr bis zum Punkte *h* steigen. Der osmotische Druck ist dann nach der Gleichung

$$P=\frac{nRT}{V},$$

wo R = 84700 ist, wenn P in Grammen und V in Kubikzentimetern gemessen wird. Ist nun M das Molekulargewicht des Lösungsmittels, so wiegt die Lösung, da das Gewicht der Substanz wegen des als gering anzunehmenden Konzentrationsgrades zu vernachlässigen ist, MN Gramm, und ist s das spezifische Gewicht der Lösung, welches dem des Lösungsmittels sehr nahe kommt, so muß $V = MN/s$ cm^3 sein. Mithin ist

$$P=\frac{nsRT}{MN}.$$

Gibt ferner H die Strecke *fh* in cm an, so ist P = Hs, und folglich

$$H=\frac{nRT}{MN}.$$

Soll aber der Apparat im Gleichgewicht sein, so ist der Dampfdruck p_1 der Lösung im Punkte *h* gleich dem Dampfdruck p des Lösungsmittels vermindert um das Gewicht der Dampfsäule *fh* von 1 cm^2 Querschnitt. Mithin ist, wenn d das Gewicht eines Kubikzenti-

meters Dampf bedeutet, $p_1 = p - Hd$, oder $p - p_1 = Hd$. Es wiegen nun v cm^3 Dampf M Gramm, wenn v das Molekularvolumen des Lösungsmittels in Dampfform ist. Also wiegt 1 cm^3 Dampf $d = M/v$ Gramm, oder, da nach der Gasgleichung $v = RT/p$ ist, so ist

$$d = \frac{Mp}{RT}.$$

Setzt man schließlich in die Gleichung $p - p_1 = Hd$ die Werte für H und d ein, so ergibt sich

$$p - p_1 = \frac{nRT}{MN} \cdot \frac{Mp}{RT} = \frac{n}{N} p \text{ oder}$$

$$\frac{p - p_1}{p} = \frac{n}{N}.$$

Dies ist aber die von RAOULT empirisch gefundene Gleichung unter der Voraussetzung, daß n gegen N sehr klein, die Lösung also sehr verdünnt ist.

Für endliche Konzentration hat H einen nicht unbedeutenden Wert, und es darf daher, weil d nach H sich ändert, der Druck π der Dampfsäule von der Höhe H nicht ohne weiteres $= Hd$ gesetzt werden. Vielmehr ist $\partial\pi/\partial H = -d$, oder da $d = M\pi/RT$ ist, so ist

$$\partial H = -\frac{RT}{M} \cdot \frac{\partial\pi}{\pi}.$$

Integriert man diese Gleichung von 0 bis H, so ist

$$H = -\frac{RT}{M}\int_0^H \frac{\partial\pi}{\pi}, \text{ also } H = \frac{RT}{M} \ln \frac{\pi_0}{\pi_H},$$

und hierin ist $\pi_0 = p$ und $\pi_H = p_1$. Aus dem osmotischen Druck hatte man aber

$$H = \frac{nRT}{MN}$$

gefunden. Folglich ist

$$\frac{RT}{M}\ln\frac{p}{p_1}=\frac{nRT}{MN} \text{ oder}$$

$$\ln\frac{p}{p_1}=\frac{n}{N}.$$

Nun aber ist

$$\ln\frac{p}{p_1}=\ln\left(1+\frac{p-p_1}{p_1}\right)=\frac{p-p_1}{p_1}-\frac{1}{2}\left(\frac{p-p_1}{p_1}\right)^2 + \ldots\ldots=\frac{p-p_1}{p_1}.$$

Somit ergibt sich

$$\frac{p-p_1}{p_1}=\frac{n}{N}, \text{ oder}$$

$$\frac{p-p_1}{p_1}=\frac{n}{N+n}.$$

Es ist also die empirische Formel von RAOULT auch theoretisch begründet, und anderseits die Richtigkeit der Formel $PV=RT$, von welcher jene Betrachtung ausging, aufs neue bestätigt.

---

3. Kapitel.

Siedepunkt und Gefrierpunkt der Lösungen.

§ 1. Das Sieden und Gefrieren der Lösungen.

Beim Sieden einer Lösung verdampft bekanntlich nur das Lösungsmittel und nicht die gelöste Substanz, wofern der Siedepunkt der letzteren ungefähr 130^0 höher liegt, als der des Lösungsmittels. Beim Gefrieren einer Lösung scheidet sich in fester Form immer nur das Lösungsmittel aus, falls die Lösung nicht zu konzentriert ist; denn bringt man ein mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung gefülltes Reagensglas in eine Kältemischung, so zeigt sich schließlich das Ge-

fäß bis auf einen axialen, dunkel violetten Flüssigkeitsfaden mit farblosem Eis gefüllt. Erwägt man nun, daß der Dampfdruck einer Lösung stets geringer ist, als der des Lösungsmittels, so ergibt sich, daß eine Lösung bei einem höheren Temperaturgrad sieden und bei einem tieferen gefrieren muß, als das reine Lösungsmittel. Denn beim Siedepunkt des Lösungsmittels vermag der Dampfdruck der Lösung den Druck der Luft noch nicht zu überwinden. Damit dies möglich ist, also die Lösung siedet, muß sie bis zu einem höheren Temperaturgrad erhitzt werden. Ferner fängt das Lösungsmittel erst dann an zu gefrieren, wenn der Dampfdruck der Lösung dem Dampfdruck des festen Lösungsmittels gleich ist. Diese Bedingung ist aber erst bei einer Temperatur erfüllt, welche tiefer liegt, als der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels. Auch durch das Verhalten des osmotischen Druckes, der einer Verringerung des Lösungsmittels, die sowohl beim Sieden als beim Gefrieren erfolgt, entgegenwirkt, sind jene Erscheinungen des Siedens und Gefrierens verständlich.

Stehen aber der Dampfdruck und der osmotische Druck einer Lösung in innigster Beziehung zu ihrer Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung, so wird sich auch erwarten lassen, daß den Raoultschen Gesetzen des Dampfdrucks gemäß jene beiden Größen proportional der Konzentration zunehmen und für äquimolekulare, mit dem nämlichen Lösungsmittel bereitete Lösungen gleichen Wert haben.

In der Tat hat der Versuch zu diesem Ergebnis geführt, und namentlich gelang es wiederum Raoult, dieses Problem experimentell zu lösen, indem er vor allem die Lösungen organischer Körper untersuchte und die Resultate auf molekulare Mengen bezog.

§ 2. Bestimmung des Siedepunktes.

Da die Siedepunkts- sowie auch die Gefrierpunktsmethode eine weit genauere und bequemere Bestimmung des Molekulargewichts der gelösten Substanzen gestatten, als die Dampfdruckmethode, so sind im Laufe der Zeit zur Bestimmung des Siedepunkts der Lösungen Apparate von großer Empfindlichkeit und Sicherheit konstruiert. Am meisten sind die

jenigen von BECKMANN[1]) im Gebrauch. Um zu Demonstrationszwecken Siedepunktsmessungen an wässrigen Lösungen auszuführen, eignet sich sehr gut der Apparat Fig. 31, der mit einigen Abänderungen, die den Zweck haben, die Resultate in größerer Entfernung erkennen zu lassen, einem der BECKMANNschen nachgebildet ist. Das Siedegefäß *G* von der Form eines Reagensglases ist 15 cm lang und 4,8 cm weit. Es ist in der ringförmigen Klemme *R* des Stativs *S* befestigt und ruht, unten umgeben von Asbestwolle, auf dem mit Asbesteinlage versehenen Drahtnetz *D*. *M* ist ein 12 cm hoher und 8 cm weiter, beiderseits offener Glaszylinder, welcher das Gefäß *G* mantelförmig umgibt. Oben ist er mit dem Asbestring *A* bedeckt. Der das Gefäß *G* verschließende Pfropfen *P* trägt den Kühler *K* und das Thermometer *T*. Ersterer ist ein Spiralrohr aus 9 Windungen à 5 cm Durchmesser. Sein unteres Ende ist schräg abgeschliffen und mit einem Loch versehen, damit die Dämpfe in das Kühlrohr gelangen können, ohne durch das sich ansammelnde kondensierte Wasser gehindert zu werden. Der Quecksilberbehälter *Q* des Thermometers[2]) ist 10 cm lang und hat einen Durchmesser

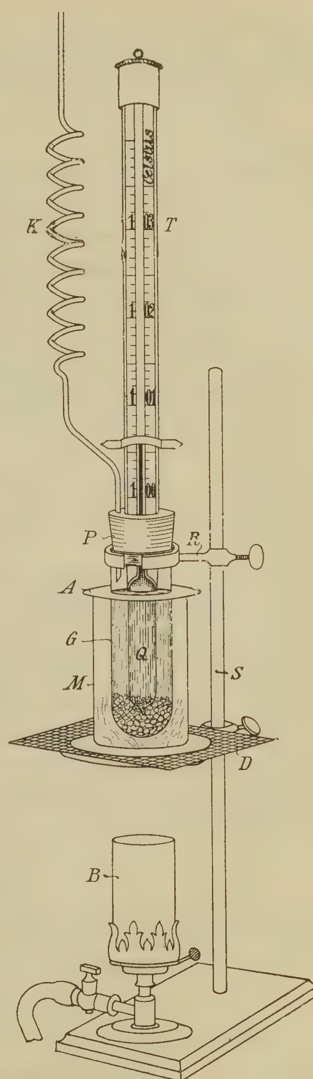


Fig. 31.

[1]) Ztschr. f. physik. Chemie 2, 639, 4, 543, 21, 245.

[2]) Zu erhalten bei WARMBRUNN, QUILITZ & Co., Berlin, Rosenthalerstraße 20. Preis M. 18,—.

von 1,8 cm. Die Skala umfaßt nur 3 Grade, von 100° bis 103°. Auf jeden Grad kommen 7 cm Skalenlänge, so daß hundertstel Grade abgelesen werden können.

Das Siedegefäß *G* ist vor dem Gebrauch mit Wasser wiederholt auszukochen, um den Einfluß der Löslichkeit der Glassubstanz möglichst zu verringern. Alsdann bestimmt man den Siedepunkt des reinen Wassers, indem man das Siedegefäß mit 50 Gramm gewaschener Tariergranaten und 200 g Wasser beschickt, den Pfropfen *P* aufsetzt, so daß das Niveau des Quecksilberbehälters mit dem des Wassers zusammenfällt, und den Apparat mit dem leicht regulierbaren Argandbrenner *B* erhitzt. Wenn das Sieden beginnt, drehe man den Hahn des Brenners so weit zurück, daß die Flamme desselben auf einen schwach leuchtenden Ring reduziert ist. Nach 10 Minuten hat der Quecksilberfaden des Thermometers einen konstanten Stand; so zeigte er bei einem Barometerstand von 771 mm auf 100,41°. Das Sieden nimmt einen genügend gleichmäßigen Verlauf, da einerseits durch die Tariergranaten das Stoßen der Flüssigkeit, das sonst infolge des Wechsels von Überhitzung und plötzlicher Dampfbildung leicht eintritt, vollkommen vermieden wird, anderseits der Luftmantel zwischen *G* und *M* einen hinreichenden Wärmeschutz gewährt, und endlich das aus dem Kühler zurückfließende Wasser pro Minute nur einen Tropfen beträgt. Um den Siedepunkt einer Lösung zu bestimmen, schütte man eine abgewogene Menge der betreffenden Substanz in Pulverform in das Wasser. Für die folgenden Versuche wurde Rohrzucker benutzt. Die Resul-

Tab. XIII.

1	2	3	4	5	6	7
l	t_0	t	$t - t_0$	$\frac{t-t_0}{l}$	$S = \frac{t-t_0 \cdot m}{l}$	$m = 5{,}168 \cdot \frac{l}{t-t_0}$
11,4		100,58	0,17	0,01491	5,099	346
22,8		100,76	0,35	0,01535	5,249	337
34,2	100,41	100,92	0,51	0,01491	5,099	346
45,6		101,10	0,69	0,01513	5,174	341
57,0		101,28	0,87	0,01526	5,219	339

tate sind in der Tabelle XIII zusammengestellt. Darin bedeutet l die in 100 g Wasser gelöste Zuckermenge, t_0 den Siedepunkt des Wassers und t denjenigen der Lösung.

§ 3. Die Gesetze der Siedepunktserhöhung und ihre Anwendung zur Bestimmung der Molekulargewichte.

Aus den Zahlen der Kolumne 5 der Tabelle XIII folgt, daß die Siedepunktserhöhung für je ein Gramm Rohrzucker fast konstant ist, daß also der Siedepunkt proportional der Konzentration steigt. Die Siedepunktserhöhung würde nach den bei den einzelnen Konzentrationen festgestellten Werten t die in der Kolumne 6 verzeichneten S-Werte angenommen haben, falls 1 g-Mol. = 342 Gramm Rohrzucker in 100 Gramm Wasser gelöst wäre. Wie man sieht, sind diese für S berechneten Werte fast konstant. Sie ergeben den Mittelwert 5,168, welchen man die molekulare Siedepunktserhöhung des Wassers nennt.

Wenn man mit Lösungen einer anderen organischen Verbindung in Wasser eine ähnliche Reihe von Siedepunktsbestimmungen ausführen würde, so würde man als molekulare Siedepunktserhöhung denselben Wert S = 5,168 erhalten. Daraus folgt, daß die äquimolekularen Lösungen der verschiedenen Substanzen in Wasser die gleiche Siedepunktserhöhung zeigen, daß also der Siedepunkt wässriger Lösungen nur durch die Anzahl der gelösten Molekeln bestimmt ist.

Die Konstante S für Lösungen in Wasser ermöglicht die Feststellung des Molekulargewichts m einer in Wasser löslichen Verbindung, wenn man eine zuverlässige Siedepunktsbestimmung einer Lösung ausführt. Fand man z. B. für eine Lösung von 5 g Harnstoff in 100 g Wasser den Wert $t - t_0 = 0{,}43$, so ist nach der Proportion

$$5 : m = 0{,}43 : 5{,}168$$

m = 60. So sind in der Tabelle XIII die Werte m für Rohrzucker aus den 5 Einzelmessungen erhalten. Sie stimmen mit der Zahl 342 nahezu überein.

Kommen nicht 100 g, sondern L g des Lösungsmittels in Anwendung, so ist

$$m = 100\,S\,\frac{l}{L\,(t - t_0)}.$$

Die mit Rohrzucker angestellten Versuche lassen sich im Vortrag auch insofern noch weiter ausnutzen, als man durch Zusatz eines Kubikcentimeters verdünnter, mit Kaliumchlorid versetzter Chlorwasserstoffsäure zur siedenden Lösung die Rohrzuckermolekeln nach der Gleichung:



$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6$$

leicht invertieren, also die Zahl der gelösten Molekeln in kaum einer Minute verdoppeln kann, was eine doppelt so hohe Siedepunktserhöhung zur Folge hat. Aus dieser Erscheinung ist ferner zu ersehen, daß bei Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedepunktsmethode nur solche Lösungsmittel anwendbar sind, die auf die gelöste Substanz chemisch nicht einwirken.

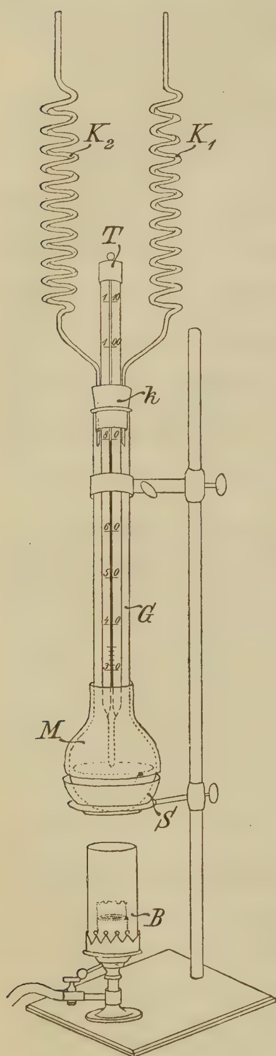


Fig. 32.

Für jedes Lösungsmittel gibt es einen ihm eigentümlichen Wert S. So ist für

	Wasser	Alkohol	Äther	Essigsäure
$t_0 =$	100^0	$78{,}3^0$	$34{,}97^0$	$118{,}1^0$
$S =$	$5{,}1^0$	$11{,}5^0$	$21{,}10^0$	$25{,}3^0$

	Äthylacetat	Benzol	Chloroform
$t_0 =$	$72{,}8^0$	$80{,}0^0$	$61{,}2_0$
$S =$	$26{,}1^0$	$26{,}1^0$	$35{,}9^0$

Da sich wegen der höheren S-Werte mit Lösungen in Alkohol, Äthylacetat oder Chloroform größere Siedepunktsdifferenzen ergeben, so können in diesen Fällen Thermometer mit kleinerem Quecksilbergefäß benutzt werden. Die

Versuche mit jenen Lösungen lassen sich daher schneller erledigen. Für Demonstrationszwecke reicht der Apparat Fig. 32 aus. Der Kolben des Siedegefäßes *G* faßt 200 cm^3, sein Hals ist 30 cm lang und 3 cm weit. Er steht in einer mit Asbestwolle ausgelegten Asbestschale *S* und muß, wie Fig. 32 zeigt, mit dem aus dickem wollenen Tuch herzustellenden Mantel *M* umgeben sein, damit etwaiger Luftzug unschädlich gemacht wird. Der Kork *k* trägt die beiden langen Kühlschlangen K_1 und K_2, zwischen deren Windungen angefeuchtetes Fließpapier zu stecken ist, sowie das Thermometer *T*. Das Quecksilbergefäß des letzteren (50 $\times$ 8 mm) ragt in die 100 g betragende Menge des Lösungsmittels hinein. Der Quecksilberfaden ist 2 mm breit und daher aus ziemlich weiter Entfernung zu erkennen. Die Skala beginnt bei 30°. Sie erreicht bis 110° eine Länge von 30 cm, so daß die Differenz pro Grad nahezu 4 mm ausmacht, und zehntel Grade noch abgelesen werden können. Den Siedeverzug vermeidet man in der oben angegebenen Weise. Zum Erhitzen ist wiederum ein Argandbrenner *B* mit leuchtender Flamme, hohem Schornstein und Regulierhahn zu empfehlen. Zunächst bestimme man den Siedepunkt des Lösungsmittels und füge dann durch den Kolbenhals die zu lösende Substanz hinzu. Tabelle XIV enthält die Resultate der Siedepunktsbestimmungen von Lösungen des Naphtalins (Mol. Gew. 128) in Äthylacetat.

Tab. XIV.

l	t_0	t	$t - t_0$	$\frac{t-t_0}{l}$	$S = \frac{t-t_0}{l} \cdot m$	$m = 26{,}1 \cdot \frac{l}{t-t_0}$
3,2	72,8	73,5	0,7	0,2188	28,00	119,3
6,4	72,8	74,1	1,3	0,2031	25,99	128,5
9,6	72,8	74,7	1,9	0,1979	25,33	125,3

§ 4. Bestimmung des Gefrierpunkts.

Bequemer noch als der Siedepunkt ist der Gefrierpunkt zu ermitteln. Für Demonstrationszwecke eignet sich die Ver-

suchsanordnung Fig. 33. Das Gefäß des Thermometers[1]) *T*, welches auch in anderen Fällen, z. B. zur Demonstration der Lösungswärme von Salzen oder der spezifischen Wärme von Metallen wohl verwendbar ist, ist 14 cm lang und 1,5 cm weit. Es ist mit blaugefärbtem Amylalkohol gefüllt. Die Skala hat eine Länge von 60 cm. Sie umfaßt 75^0, und zwar 30^0 unter und 45^0 über Null. Die Graddifferenz beträgt also 8 mm, so daß zehntel Grade leicht abzulesen sind. Dieses Thermometer wird in das Gefriergefäß *R* gesetzt, welches die Form eines Reagensglases hat. Das Niveau der zu prüfenden Lösung in demselben muß dem des Thermometergefäßes gleich und vom Rand des Gefriergefäßes 3 cm entfernt sein. Die Röhre *R* ist mittelst einer Korkscheibe in der Öffnung der Flasche *F* befestigt. Letztere ist mit einer konzentrierten Chlorcalciumlösung, mit Glycerin oder Alkohol gefüllt und in das 5 bis 6 Liter große Kältebad *K* eingesenkt. Will man mit dem beschriebenen Apparat, dessen Empfindlichkeit nur eine beschränkte sein kann, annähernd richtige Resultate erhalten, es namentlich vermeiden, daß zu tiefe Temperaturgrade als Gefrierpunkte beobachtet werden, so muß man den aus Nickeldraht gefertigten Rührer *r* während der Abkühlung der Lösung beständig bewegen, bis sich eben das Lösungsmittel in fester Gestalt ausscheidet. Auf keinen Fall darf die Kühlung zu rasch erfolgen, und es ist deshalb darauf zu achten, daß die Temperatur der Flüssigkeit in der Flasche *F* höchstens 2^0 Grad tiefer liegt, als der betreffende Gefrierpunkt. Dies läßt sich aber leicht bewerkstelligen, indem man

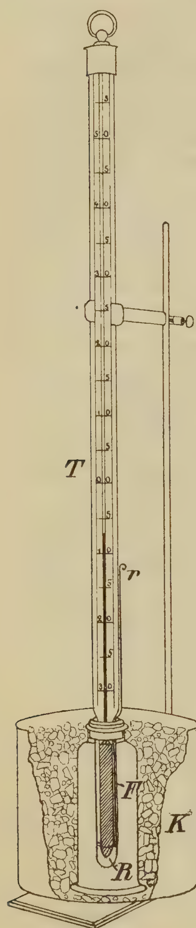


Fig. 33.

[1]) Angefertigt vom Glasbläser STUHL, Berlin N., Philippstr. 22. Preis 12 M.

im Kältebad K die gehörige Temperatur erzeugt, also je nach den Umständen mit Eiswasser oder einer Kältemischung aus Eis und mehr oder weniger Kochsalz arbeitet.

§ 5. Die Gesetze der Gefrierpunktsverminderung und ihre Anwendung zur Bestimmung der Molekulargewichte.

Die Ergebnisse einiger Versuche mit Lösungen in Wasser und in Benzol, dessen Gefrierpunkt $5{,}5^0$ war, sind aus der Tabelle XV zu ersehen. Darin bezeichnet l die auf 100 Gramm Lösungsmittel kommende Menge der gelösten Substanz, ϑ den Gefrierpunkt der Lösung, ϑ_0 den des Lösungsmittels, G die molekulare Gefrierpunktserniedrigung, m (Kolumne 9) das berechnete und m_0 das wahre Molekulargewicht der gelösten Verbindung. Die durch den Versuch gefundenen Gefrierpunkte sind, abgesehen von den Mängeln der Methode, auch

Tab. XV.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Lösungsmittel	Gelöste Substanz	l	ϑ	$\vartheta_0 - \vartheta$	$\frac{\vartheta_0 - \vartheta}{l}$	$G = m \frac{\vartheta_0 - \vartheta}{l}$	G nach Raoult	$m = G \frac{l}{\vartheta_0 - \vartheta}$	m_0
Wasser	Rohrzucker	34,2	— 1,8	1,8	0,053	18,13		342,00	
„	„	51,3	— 2,8	2,8	0,054	18,45	18,5	341,60	342,0
„	„	68,4	— 3,8	3,8	0,055	18,81		342,00	
Benzol	Chloroform	11,9	+ 0,2	5,3	0,444	53,01		112,75	
„	„	23,9	— 4,5	10,0	0,419	50,01	51,1	119,50	119,5
„	„	35,8	— 8,5	14,4	0,391	46,72		128,00	
„	Naphtalin	12,8	+ 0,5	5,0	0,391	50,05	50,0	128,00	128,0
„	„	25,6	— 4,0	9,5	0,371	47,19		134,70	
„	Anilin	9,3	+ 0,8	4,7	0,505	46,96	46,3	99,35	93,0
„	„	18,6	— 3,5	9,0	0,484	45,01		103,30	
„	Benzoësäure	6,1	+ 4,2	1,3	0,213	25,98	25,4	234,60	122,0

deshalb wenig genau, weil zur Erlangung möglichst großer Temperaturdifferenzen höhere Konzentrationen verwendet wurden. Für Molekulargewichtsbestimmungen dürfen letztere nicht über 0,04 g-Mol. auf 100 Gramm Lösungsmittel hinausgehen.

Man erkennt hieraus deutlich die Analogie zwischen den Erscheinungen des Siedens und Gefrierens der Lösungen. Der Gefrierpunkt sinkt proportional der Konzentration (Kolumne 6), und die Gefrierpunktserniedrigung ergibt, wenn 1 g-Mol. Substanz in der nämlichen Menge Lösungsmittel (100 g) gelöst wäre, für Lösungen in Wasser den Durchschnittswert 18,5° und für solche in Benzol den Durchschnittswert 49° (Kolumne 7 und 8). Daß die Gefrierpunktserniedrigung sich ebenfalls nur nach der Anzahl der in einer konstanten Menge des Lösungsmittels vorhandenen Molekeln der Substanz richtet, wird auch dadurch noch veranschaulicht, daß man die 34,2prozentige Rohrzuckerlösung nach der Inversion wieder in den Gefrierapparat bringt, wobei man $\vartheta = -3{,}3^0$ erhält. Die Zahlen der Kolumnen 9 und 10 machen es begreiflich, welch hohe Bedeutung die Gefrierpunkte zur Bestimmung der Molekulargewichte haben, die den Gleichungen gemäß

$$l : \mathrm{m} = (\vartheta_0 - \vartheta) : \mathrm{G}$$

oder

$$l : \mathrm{m} = (\vartheta_0 - \vartheta)\, \mathrm{L}/100 : \mathrm{G},$$

wenn L die jeweilige Gewichtsmenge des Lösungsmittels bezeichnet, berechnet werden.

Die von Raoult ermittelten Konstanten einiger Lösungsmittel sind für

	Wasser	Essigsäure	Ameisensäure	Benzol	Nitrobenzol
$\vartheta_0 =$	0°	20°	8,5°	4,9°	5,3°
G =	18,5°	38,6°	27,7°	50,0°	70,7°

Die aus den angeführten Versuchen der Siedepunkts- und Gefrierpunktsbestimmungen hervorgegangenen Zahlen stimmen mit den theoretischen Werten mehrfach nicht überein. Doch

sind diese Differenzen nicht allein durch die Ungenauigkeit der Methode bedingt. Auch die mittels der BECKMANNschen Apparate enthaltenen Zahlen weichen oft sehr von den theoretischen Werten ab. Die Größen $(\vartheta_0 - \vartheta)/l$ der Benzollösungen nehmen mit der Konzentration in der Regel ab. Man erklärt dies durch die wohl begründete Annahme, daß die Molekeln der Substanzen in Benzollösungen teilweise zu Doppelmolekeln vereinigt sind, und zwar um so mehr, je konzentrierter sie sind. Die Benzoësäure bildet in Benzol ausschließlich Doppelmolekeln. Anderseits erweisen sich bei wässrigen Lösungen höherer Konzentrationen sowohl die Siedepunkts- als auch die Gefrierpunktsänderungen größer, als es der Theorie entspricht. In diesen Fällen müssen die Molekeln der Substanz auf die des Lösungsmittels eine Anziehung ausüben, welche das Verdampfen und Ausfrieren des letzteren erschweren.

---

4. Kapitel.

Zusammenfassung.

§ 1. Die Beziehungen des osmotischen Druckes zur Dampfdruckverminderung, Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung.

Die Versuche mit verdünnten Lösungen haben bisher zu vier ähnlich lautenden Gesetzen geführt, nämlich: Äquimolekulare Lösungen beliebiger Stoffe, die mit gleichen Gewichtsmengen desselben Lösungsmittels hergestellt sind, zeigen gleichen osmotischen Druck, gleiche relative Dampfdruckverminderung, gleiche Siedepunktserhöhung und gleiche Gefrierpunktserniedrigung, und die Versuchsdaten lassen auch die Umkehrung dieser Gesetze zu. Bei relativ gleicher, im allgemeinen aber geringer Konzentration müssen daher die Größen P, $(p - p_1)/p$, $t - t_0$ und $\vartheta_0 - \vartheta$ einander proportional, und

der Proportionalitätsfaktor darf nur von den Konstanten des Lösungsmittels abhängig sein. Auf theoretischem Wege hat van't Hoff[1]) die Beziehung des osmotischen Druckes zu den drei anderen Größen ermittelt und folgende Gleichungen aufgestellt, in denen M das Molekulargewicht des Lösungsmittels, s das spezifische Gewicht desselben, T_0 und T'_0 seinen absoluten Siede- bezw. Gefrierpunkt, w und w' seine latente Verdampfungs- bezw. Schmelzwärme pro Gramm und K, K' und K'' die betreffenden, vom Lösungsmittel abhängigen Gesamtkonstanten bedeuten:

$$\text{I.}\quad P = \frac{p - p_1}{p_1} \cdot \frac{819\,s\,.\,T}{M} = \frac{p - p_1}{p}\,TK\ \text{Atm.}$$

$$\text{II.}\quad P = (t - t_0) \cdot \frac{41{,}37\,.\,s\,.\,w}{T_0} = (t - t_0)\,K'\ \text{Atm.}$$

$$\text{III.}\quad P = (\vartheta_0 - \vartheta) \cdot \frac{41{,}37\,.\,s\,.\,w'}{T'_0} = (\vartheta_0 - \vartheta)\,K''\ \text{Atm.}$$

Es muß sich folglich die eine Größe aus der anderen finden lassen. So möge nach den Gleichungen II und III der Wert für P aus einigen früher angegebenen Versuchsdaten berechnet werden. Die Resultate sind aus den beiden folgenden Tabellen XVI und XVII zu ersehen.

In den Kolumnen 11 beider Tabellen ist P nach der Gleichung $PV = 0{,}0819\,T_0$ bezw. $= 0{,}0819\,T'_0$ Liter-Atm., in welcher V die Zahl der Liter angibt, die 1 g-Mol. Substanz in der Lösung enthalten würden, berechnet. In der Tat stimmt dieser Wert, wenn man erwägt, daß bei obigen Siedepunkts- und Gefrierpunktsbestimmungen verhältnismäßig sehr konzentrierte Lösungen verwendet wurden, mit dem in den Kolumnen 10 verzeichneten, nach jenen van't Hoffschen Formeln ermittelten Wert ziemlich überein.

Es haben sich also aus den Bestimmungen des Siedepunkts und Gefrierpunkts, welche weit genauer ausgeführt werden können, als die des osmotischen Druckes, solche Werte für P ergeben, welche der der Gasgleichung entsprechenden Gleichung $PV = RT$ genügen, und somit wird durch die Siedepunkts- und Gefrierpunktsmethode die van't Hoffsche

[1]) Nernst, Theoretische Chemie, 124—126. 1893.

Tab. XVI.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Lösungsmittel	Gelöste Substanz	l	V	$t - t_0$	s	w	T_0	K′	$P = (t - t_0) K'$	$P = \frac{0{,}0819\, T_0}{V}$
Wasser	Rohrzucker	51,3	0,6667	0,74	0,959	536,4	373,0	57	42,18	45,82

Tab. XVII.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Lösungsmittel	Gelöste Substanz	l	V	$\vartheta_0 - \vartheta$	s	w′	T_0'	K″	$P = (\vartheta_0 - \vartheta) K''$	$P = \frac{0{,}0819\, T_0'}{V}$
Wasser	Rohrzucker	51,3	0,6667	2,8	0,9998	79,0	273,0	11,85	31,89	33,54
Benzol	Chloroform	11,9	1,1494	5,3	0,8700	29,5	278,5	3,76	19,93	19,84
„	„	23,9	0,5747	10,0	0,8700	29,1	278,5	3,76	37,61	33,68

Theorie wiederum bestätigt. Für die Richtigkeit derselben spricht aber auch ferner die Tatsache, daß aus den Siedepunkten und Gefrierpunkten der Lösungen dieselben Molekulargewichte der gelösten Substanzen gefunden werden, zu welchen die Dampfdichtebestimmungen führen.

§ 2. Berechnung der molekularen Gefrierpunktserniedrigung nach van't Hoff.

Noch einen anderen sehr überzeugenden Beweis für die Theorie der Lösungen hat van't Hoff gegeben, indem er auf Grund der Gasgleichung durch eine rein thermodynamische Betrachtung für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung Werte ermittelte, die den empirischen gleichkommen. Man denke sich folgenden Kreisprozeß. Eine Lösung von n g-Mol. Substanz in einer sehr großen Anzahl N g-Mol. Lösungsmittel habe die Temperatur ϑ_0^0. Sie werde auf ϑ^0 abgekühlt. Es möge ihr dann noch so viel Wärme entzogen werden,

daß N/n g-Mol. Lösungsmittel, also diejenige Menge, auf welche in der ursprünglichen Lösung 1 g-Mol. Substanz kommt, ausfrieren. Dadurch werden N/n . M ω g-cal. bei ϑ° frei, wenn M das Molekulargewicht des Lösungsmittels, und ω die latente Schmelzwärme pro Gramm desselben bei ϑ° ist. Die gefrorene Menge des Lösungsmittels denke man sich ferner aus der Lösung ausgeschieden, auf ϑ_0^0 erwärmt und bei ϑ_0^0 zum Schmelzen gebracht. Hierzu werden N/n . Mω' g-cal. aufgenommen, wenn ω' die latente Schmelzwärme des Lösungsmittels bei ϑ_0^0 ist. Da nun die latenten Schmelzwärmen bei tieferen Schmelzpunkten geringer sind, so ist

$$\frac{N}{n} M\,\omega < \frac{N}{n} M\,\omega'.$$

Wird inzwischen die übrige Lösung wieder auf ϑ_0^0 gebracht, so beträgt das Plus der bei allen jenen Vorgängen zugeführten Wärme

$$\frac{N}{n} M\,(\omega' - \omega) \text{ g-cal.}$$

Auf Kosten dieser Wärme lasse man die Lösung Arbeit leisten, indem man ihr Gelegenheit bietet, N/n g-Mol. Lösungsmittel durch eine semipermeable Membran osmotisch wieder aufzunehmen. Es ist dann das Anfangsstadium des Kreisprozesses erreicht.

Dieser Kreisprozeß ist auch in umgekehrter Richtung möglich. Denn man kann sich vorstellen, daß man bei ϑ_0^0 aus der Lösung vermöge eines Stempels N/n g-Mol. Lösungsmittel durch eine semipermeable Membran hindurchpresse, bei ϑ_0^0 gefrieren lasse, nebst der Lösung auf ϑ° abkühle und wieder in die Lösung bringe, in der es schmelze. Würde nun das Ganze auf ϑ_0^0 erwärmt, so wäre der Kreisprozeß wiederum geschlossen, und es wäre statt der aufgewendeten osmotischen Arbeit eine Wärmemenge

$$\frac{N}{n} M\,(\omega' - \omega) \text{ g-cal.}$$

frei geworden.

Da ferner für jene osmotische, in dem einen Fall gelieferte, in dem andern Fall aufgewendete Arbeit die Formel

$$PV = 2\,T'_\circ \text{ g-cal.}$$

anwendbar ist, in welcher T'_0 der absolute Gefrierpunkt des Lösungsmittels, P die Differenz der osmotischen Drucke der konzentrierteren und verdünnteren Lösung, und V dasjenige Volumen des Lösungsmittels ist, welches osmotisch aufgenommen bezw. ausgepreßt wurde, so gilt, falls man nur den ersten Kreisprozeß berücksichtigt, die Gleichung

$$2\,T'_\circ : N/n\,.\,M\,\omega' = (\vartheta_0 - \vartheta) : T'_\circ,$$

denn nach dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie verhält sich, wenn Wärme in einem umkehrbaren Kreisprozeß Arbeit leistet, der in Arbeit verwandelbare Anteil dieser Wärme zur gesamten zugeführten Wärme wie das Temperaturgefälle zu der absoluten Temperatur, bei welcher das System die Wärme aufnahm. Aus jener Gleichung folgt

$$\vartheta_0 - \vartheta = \frac{2\,n\,T'^2_\circ}{M\,N\,\omega'}.$$

Ist aber 1 g-Mol. Substanz in 100 g Lösungsmittel gelöst, so ist

$$\vartheta_0 - \vartheta = \frac{0{,}02\,T'^2_\circ}{\omega'},$$

worin also $T'_\circ$ den absoluten Gefrierpunkt des Lösungsmittels und ω', welches sich von ω nur wenig unterscheidet, die latente Schmelzwärme für 1 g desselben bedeutet. Diese für $\vartheta_0 - \vartheta$ gefundene Größe ist nun identisch mit der empirisch gefundenen Größe G. Setzt man z. B. für Wasser die Werte $T'_\circ = 273$ und $\omega' = 79$ ein, so ist $\vartheta_0 - \vartheta = 18{,}8$, während die Versuche $G = 18{,}5$ ergaben.

Eine entsprechende Gleichung hat van't Hoff für die auf 100 g Lösungsmittel bezogene molekulare Siedepunktserhöhung abgeleitet, nämlich

$$t - t_0 = \frac{0{,}02\,T_0^2}{w},$$

worin T_0 den absoluten Siedepunkt des Lösungsmittels, und w die latente Verdampfungswärme ist. Auch diese Gleichung genügt den Ergebnissen der Versuche.

Schließlich sei noch bemerkt, daß man aus jenen beiden Gleichungen mit Hilfe der empirischen Werte G bezw. S die Größen ω und w berechnen kann, und daß sich die so erhaltenen Werte denen der direkten Versuche ebenfalls als gleich erwiesen haben.

Wenn nun eine Theorie von so verschiedenen Seiten her bestätigt worden ist, wie die VAN'T HOFFsche, so kann ein Zweifel an der Richtigkeit derselben nicht bestehen. Es darf daher der Satz: Die Substanzen üben in den Lösungen denselben Druck als osmotischen aus, den sie im gleichen Volumen bei der nämlichen Temperatur in Gasgestalt zeigen würden, als ein Naturgesetz gelten, und demnach darf die AVOGADROsche Regel auf die Substanzen im gelösten Zustand übertragen werden.

---

5. Kapitel.

Die wässrigen Lösungen der Elektrolyte.

§ 1. Das VAN'T HOFFsche Gesetz und die Lösungen der Elektrolyte.

Es ist bereits betont worden, daß die Untersuchungen, welche RAOULT zu den genannten, von VAN'T HOFF theoretisch begründeten Gesetzen führten, an Lösungen indifferenter organischer Verbindungen in Wasser oder in organischen Lösungsmitteln angestellt wurden. Eine große Zahl von Substanzen in ihren wässrigen Lösungen, nämlich die Salze, Säuren und Basen, und zwar insbesondere solche anorganischer Natur, zeigt ein von jenen Gesetzen abweichendes Verhalten, welches der allgemeinen Anerkennung der VAN'T

HOFFschen Theorie anfangs Schwierigkeiten machte. Die Größen P, $(p - p_1)/p$, $t - t_0$ und $\vartheta_0 - \vartheta$ erweisen sich nämlich sämtlich höher, als es der Theorie entspricht. Erstere beiden sind indessen nicht genau genug bestimmbar, um eine etwaige Gesetzmäßigkeit ihrer Abweichungen deutlich erkennen zu lassen. Denn einerseits ist die Kupferferrocyanidmembran für jene Substanzen bei so hohen Drucken, wie sie sich ergaben, nicht mehr völlig semipermeabel, anderseits sind die Unterschiede der Dampfspannungen wässriger Lösungen zu gering. Wohl aber haben die Ermittlungen des Siedepunkts und Gefrierpunkts weitere Aufschlüsse gebracht. Zunächst mögen die Resultate einiger nach dem 3. Kapitel ausgeführten Versuche in den Tabellen XVIII und XIX zusammengestellt

Tab. XVIII.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Substanz auf 100 g Wasser	l	$t - t_0$	$\frac{t - t_0}{l}$	m	$S = m \cdot \frac{t - t_0}{l}$	$i = \frac{S}{5{,}2}$	$i'' = 1 + (z-1)\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$	$\alpha = \frac{i-1}{z-1}$	$\alpha'' = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$
Natriumchlorid	5,85	0,94	0,160	58,5	9,36	1,80	1,82	0,80	0,82
"	8,80	1,40	0,159		9,30	1,78		0,78	

Tab. XIX.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Substanz auf 100 g Wasser	l	$\vartheta_0 - \vartheta$	$\frac{\vartheta_0 - \vartheta}{l}$	m	$G = m \cdot \frac{\vartheta_0 - \vartheta}{l}$	$i' = \frac{G}{18{,}5}$	$i'' = 1 + (z-1)\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$	$\alpha' = \frac{i'-1}{z-1}$	$\alpha'' = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$
Natriumchlorid	5,83	3,5	0,598	58,50	34,98	1,89	1,82	0,89	0,82
"	8,80	5,2	0,591		34,51	1,87		0,87	
Kaliumchlorid	6,00	2,7	0,442	74,58	32,97	1,78	1,86	0,78	0,86
"	10,00	4,4	0,440		32,81	1,77		0,77	
Calciumchlorid $CaCl_2 . 6$ aq.	21,90	5,2	0,237	219,98	51,90	2,69	2,50	0,84	0,75

werden, in denen dieselben Bezeichnungen beibehalten sind, wie früher.

Wie man aus den Zahlen der Kolumnen 4 ersieht, nehmen wiederum die Werte $t - t_6$ und $\vartheta_0 - \vartheta$ für jede Substanz proportional der Konzentration zu. Auch stimmen die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen G (Kolumne 6) für die Lösungen von Natrium- und Kaliumchlorid überein. Vergleicht man aber die Werte S und G mit denen der Tabellen XIII und XV, so zeigen sie sich sämtlich größer als dort. Welches Multiplum sie von den Normalwerten 5,2 bezw. 18,5 sind, erfährt man, wenn man sie durch 5,2 bezw, 18,5 dividiert. Die so erhaltenen Zahlen (Kolumne 7) hat van't Hoff mit i bezeichnet. Es hat sich nun herausgestellt, daß die Werte i für jede einzelne Substanz bei wachsender Verdünnung zunehmen und schließlich in die ganzen Zahlen 2, 3, 4 . . . . übergehen, und daß sie ferner für Stoffe von ähnlicher Zusammensetzung gleich sind, nämlich für die Säuren $\overset{I}{H}\overset{I}{A}$, die Basen $\overset{I}{B}(\overset{I}{OH})$ und die Salze $\overset{I}{A}\overset{I}{B}$ die Zahl 2, für die Säuren $\overset{I}{H}_2\overset{II}{A}$, die Basen $\overset{II}{B}(\overset{I}{OH})_2$ und die Salze $\overset{I}{A}_2\overset{II}{B}$ und $\overset{II}{A}\overset{I}{B}_2$ die Zahl 3 ergeben, und zwar ist es hierbei gleichgiltig, ob die i-Werte nach der Methode des osmotischen Drucks oder derjenigen des Dampfdrucks, Siedepunkts oder Gefrierpunkts ermittelt werden. Da die Größen $(p - p_1)/p$, $t - t_0$ und $\vartheta_0 - \vartheta$ den P-Werten proportional sind, so mußte van't Hoff die allgemeine Gleichung in der Form

$$PV = iRT$$

schreiben. *Die Lösungen aller jener Substanzen verhalten sich demnach so, wie wenn eine größere Anzahl von Molekeln vorhanden ist, als der Konzentration entsprechen würde.*

§ 2. Erklärung des Faktors i nach Arrhenius und Bestätigung der Dissoziationstheorie.

Um jene Erscheinungen zu erklären, lag es hinsichtlich der Analogie zwischen Lösungen und Gasen nahe, eine Dissoziation der Molekeln der gelösten Substanzen anzunehmen. Hatte

man doch auch die Anomalien gewisser Gase, wie Stickstofftetroxyd und Phosphorpentachlorid, die gegen die AVOGADROsche Regel einen zu hohen Druck zeigen, durch die Annahme einer Dissoziation befriedigend erklärt. Indessen hätte man sich wohl schwerlich dazu entschlossen, diesen Ausweg für die Lösungen zu benutzen, wenn nicht die betreffenden Substanzen gleichzeitig Elektrolyte wären, und die Theorie der Elektrolyse nicht auch jene Forderung gestellt hätte. In der Tat treten die abnormen Siedepunkts- und Gefrierpunktserscheinungen nur auf, wenn die Lösungen den galvanischen Strom leiten. Die Lösungen von Natriumacetat in Äther und Kaliumchlorid in Alkohol verhalten sich gerade so normal, wie die wässrigen Lösungen von Zucker oder Harnstoff, d. h. der Faktor i ist $= 1$. Sobald aber jene Salze in Wasser gelöst, also Stromleiter geworden sind, nimmt der Faktor i bei gehörigen Verdünnungen den Wert 2 an.

ARRHENIUS[1]) gebührt das Verdienst, auf diesen Umstand, und zwar im Jahre 1887, hingewiesen zu haben. Seine Theorie der elektrolytischen Dissoziation fand ihre hauptsächlichste Stütze darin, daß sich die aus der Leitfähigkeit abgeleiteten Werte von i den VAN'T HOFFschen nahezu gleich zeigten. Die Zahl i gibt offenbar das Verhältnis der in der Lösung wirklich vorhandenen Massenteilchen zu derjenigen Zahl an, in welcher die Molekeln hätten vorhanden sein müssen, wenn keine Dissoziation eingetreten wäre. Wenn nun n g-Mol. Substanz abgewogen und in Wasser gelöst werden, wenn ferner der Dissoziationskoëffizient α den Bruchteil von n bezeichnet, der die Dissoziation erfährt, und z die Zahl der Teilmolekeln bedeutet, in welche eine Molekel der Substanz zerfällt, so befinden sich in der Lösung $n - n\alpha$ ganze Molekeln und $zn\alpha$ Teilmolekeln. Mithin ist

$$i = \frac{n - n\alpha + zn\alpha}{n} = 1 + (z - 1)\alpha,$$

und da $\alpha = \lambda/\lambda_\infty$ ist, wenn λ die molekulare Leitfähigkeit bei

---

[1]) Ztschr. für physik. Chemie, 630, 1887.

endlicher, und λ_∞ die bei unendlicher Verdünnung darstellt, so folgt aus der Leitfähigkeit der Lösungen

$$i = 1 + (z - 1)\frac{\lambda}{\lambda_\infty}.$$

In den Kolumnen 8 der Tabellen XVIII und XIX sind diese i″ genannten Werte angeführt. Sie sind denen in den Kolumnen 7 nahezu gleich, und die Übereinstimmung wäre noch vollkommener, wenn S und G mit Hilfe verdünnterer Lösungen festgestellt wären. Dasselbe gilt von den Werten für α, wenn sie einerseits mit Hilfe der VAN'T HOFFchen Faktoren i nach der Gleichung

$$\alpha = \frac{i - 1}{z - 1},$$

anderseits nach der Gleichung $\alpha = \lambda/\lambda_\infty$ berechnet werden (s. Kolumnen 9 und 10). Was die sachliche Bedeutung der Größen α anbetrifft, so sei daran erinnert, daß der hundertfache Wert von α die Anzahl der Molekeln der Substanz angibt, die von je 100 Molekeln dissoziiert sind. Die Zahl 0,89 für Natriumchlorid besagt also, daß in der betreffenden Lösung 89 % der Molekeln zerfallen sind. Die Teilmolekeln einer binären Substanz müssen nun unbedingt mit den Ionen identisch sein, und aus der Übereinstimmung der nach obigen beiden Methoden ermittelten i-Werte muß die Identität der Teilmolekeln und Ionen auch für sämtliche anderen elektrolytischen Substanzen gelten. Auch spricht hierfür (s. Tabelle XVIII und XIX) die Erscheinung, daß der Dissoziationsgrad mit zunehmender Konzentration abnimmt, wie auch aus den Tatsachen der Leitfähigkeit gefolgert werden muß.

In betreff der nach der Gefrierpunktsmethode bestimmbaren Werte i sei noch bemerkt, daß sie zur Berechnung der molekularen Leitfähigkeit λ der elektrolytischen Lösungen ein bequemes Mittel bieten, welches insofern besonders wertvoll ist, als die gut leitenden Elektrolyte dem OSTWALDschen Verdünnungsgesetz nicht folgen (siehe I. Abschnitt, 5. Kapitel, § 2). Ist z. B. für eine Kaliumchloridlösung, die in 7, 14 Litern

1 g-Mol. enthält, $G = 32{,}89$ gefunden, so ist $i = 32{,}89/18{,}5 = 1{,}78$, also $\alpha = 0{,}78$. Aus den Wanderungsgeschwindigkeiten für $K^{\cdot}$ und Cl' bei 18^0 folgt aber $\lambda_\infty = 123{,}9$. Demnach ist

$$\lambda_{7,14} = \alpha \,.\, \lambda_\infty = 0{,}78 \,.\, 123{,}9 = 97,$$

und gefunden ist von KOHLRAUSCH für $\lambda_2 = 95{,}8$ und für $\lambda_{10} = 104{,}7$.

Wenn ferner für eine elektrolytische Lösung die Größen i und λ empirisch ermittelt sind, so läßt sich der Wert z nach der Gleichung

$$z = \frac{(i-1)\lambda_\infty}{\lambda} + 1$$

berechnen, und da z die Anzahl der Ionen bedeutet, in welche die Molekel einer Substanz dissoziiert wird, so dürften sich für die Konstitutionsformel der letzteren aus der Größe z unter Umständen wertvolle Schlüsse ziehen lassen.

Vor allem aber lehrt dieses Kapitel, daß ARRHENIUS das merkwürdige, von dem VAN'T HOFFschen Gesetz auf den ersten Blick abweichende Verhalten der Lösungen der Elektrolyte im Sinne jenes Gesetzes selbst erklärt und auf diese Weise nicht allein die Gültigkeit der AVOGADROschen Regel für elektrolytische Lösungen, sondern auch die Richtigkeit seiner Dissoziationstheorie bestätigt hat.

III. Abschnitt.

Die osmotische Theorie des Stromes der Voltaschen Ketten.

In den beiden ersten Abschnitten hat sich eine Reihe von Sätzen ergeben, deren Richtigkeit fast ausschließlich durch den Versuch erwiesen ist. Auf Grund dieser Sätze hat NERNST seine osmotische Theorie über die Entstehung des elektrischen Stromes in den VOLTAschen Ketten aufgestellt. Dieselbe soll nebst ihren weiteren Folgerungen in diesem Abschnitt erörtert werden.

---

1. Kapitel.

Die Flüssigkeitsketten.

Es ist eine längst bekannte Tatsache, daß sich bei der Berührung von Leitern zweiter Ordnung elektrische Differenzen geltend machen. Indessen war nicht einzusehen, daß der bloße Kontakt die Ursache dieser Erscheinungen sein sollte.

Die Entstehung einer Potentialdifferenz zwischen zwei verschieden konzentrierten Lösungen desselben Elektrolyten erklärt NERNST dadurch, daß sich die vom osmotischen Druck getriebenen Ionen mit verschiedener Geschwindigkeit bewegen, mithin in der einen Lösung die Kationen, in der anderen die Anionen im Überschuß auftreten. Da aber die Ionen die

Träger elektrischer Ladungen sind, so findet in der einen Lösung eine Anhäufung positiver, in der anderen eine solche negativer Elektrizität statt. Verbindet man daher mit den beiden Lösungen zwei indifferente Elektroden, d. h. Elektroden von solcher Beschaffenheit, daß die Kräfte, welche an den Grenzflächen derselben und der Flüssigkeiten ihren Sitz haben, vollkommen eliminiert werden, so muß sich an einem Elektrometer die Potentialdifferenz, welche die Folge der Anhäufung beider Elektrizitäten ist, nachweisen und messen lassen. Derartige Ketten hat man Flüssigkeitsketten genannt.

Jene Potentialdifferenz hat NERNST[1]) unter obigen Voraussetzungen in einer Abhandlung berechnet, welche H. v. HELMHOLTZ im Jahre 1889 der Akademie der Wissenschaften vorlegte. Da diese theoretischen Erörterungen die Basis der modernen Stromtheorie bilden, so ist eine kurze Wiedergabe derselben nötig. Der Einfachheit wegen werde angenommen, daß der Elektrolyt aus zwei einwertigen Ionen bestehe, deren Wanderungsgeschwindigkeiten u und v seien. Ferner sei p_1 der osmotische Partialdruck der Kationen in der konzentrierten, p_2 der der Anionen in der verdünnten Lösung. Wenn die an einem g-Atom eines einwertigen Ions haftende Elektrizitätsmenge von 96540 Coulomb durch die Kette fließen sollte, müßten $u/(u+v)$ g-Atome Kationen mit dem Strom und $v/(u+v)$ g-Atome Anionen gegen den Strom transportiert werden. Denn wenn unter dem Einfluß der der Anode durch den Schließungsbogen zugeleiteten Elektrizität $v/(u+v)$ g-Atome Anionen aus der einen Lösung in die andere geführt werden, so bleiben in der ersteren $v/(u+v)$ g-Atome Kationen zurück. Zu ihnen müssen also $u/(u+v)$ g-Atome Kationen aus der zweiten Lösung hinzukommen, damit in der ersten Lösung $(u+v)/(u+v)=1$ g-Atom Kationen die Kathode erreichen. Ebenso müssen $v/(u+v)$ g-Atome Anionen zur Anode gelangen, damit hier im ganzen $(u+v)/(u+v)=1$ g-Atom Anionen auftreten. Sowie nun das Volumen V einer g-Molekel eines Gases, wofern es allmählich von dem Druck p_1 auf p_2 sinkt, auf Kosten der von außen aufgenommenen Wärme die Arbeit

[1]) Sitzungsber. der Kgl. preuß. Akad. d. Wiss. 83, 1889.

$$-\int_{p_1}^{p_2} V\,dp$$[1])

(das Minuszeichen bedeutet, daß die geleistete Arbeit zunimmt, wenn p abnimmt) zu leisten vermag, so muß dadurch, daß das 1 g-Atom Kationen enthaltende Volumen V einer Lösung vom osmotischen Druck p_1 auf p_2 sinkt, gleichfalls die Arbeit

$$-\int_{p_1}^{p_2} V\,dp$$

verfügbar werden. Daher leisten $u/u + v$ g-Atome Kationen die Arbeit

$$-\frac{u}{u+v}\int_{p_1}^{p_2} V\,dp,$$

und da $pV = RT$ ist, so ist jene Arbeit

$$= -\frac{u}{u+v}RT\int_{p_1}^{p_2}\frac{dp}{p}$$

oder

---

[1]) Man nehme an, daß 1 g-Mol. eines Gases bei einer gewissen Temperatur und dem Drucke von 5 Atm. den Raum von 8 Litern ausfülle, und daß das Gefäß die Form eines liegenden Prismas von 80 cm Länge, 10 cm Breite und 10 cm Höhe habe. Man lasse nun so viel Gas entweichen, bis der Druck noch 4 Atm. ausmacht. Die ausgetretene Gasmasse umfaßt dann den Raum von 8 Litern bei 1 Atm. Während des Austretens leistet das Gas eine gewisse Arbeit. Es hebt nämlich die auf 800 cm^2 liegende Luft 10 cm hoch, d. h. es leistet die Arbeit von $1033 \cdot 800 \cdot 10\,g\text{-}cm = 1{,}033 \cdot 8\,kg\,.\,dcm = 8$ Liter-Atmosphären. Entweicht nochmals dieselbe Gasmenge, so ist der restierende Gasdruck noch 3 Atm., und die gesamte Arbeit ist $8\,(5 - 3) = 16$ Liter-Atmosphären. Allgemein muß also 1 g-Mol. eines Gases, welches in dem Raum von V Litern unter dem Druck von p_1 Atm. steht und von dem Druck p_1 auf p_2 fällt, die Arbeit

$$\int_{p_1}^{p_2} V\,.\,dp \text{ Liter-Atmosphären}$$

leisten.

$$= -\frac{u}{u+v} R\,T \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Um aber $v/(u+v)$ g-Atome Anionen von dem Drucke p_2 auf p_1 zu heben, ist die Arbeit

$$\frac{v}{u+v} R\,T \ln \frac{p_1}{p_2}$$

aufzuwenden. Die von der osmotischen Energie insgesamt verfügbare Arbeit ist daher

$$\frac{u-v}{u+v} R\,T \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Soll nun diese Arbeit ganz in die elektrische Energie $96\,540 \,.\, \pi$ übergehen, wenn π die Potentialdifferenz der Flüssigkeitskette bedeutet, so ist

$$96540\,\pi = \frac{u-v}{u+v} R\,T \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Darin ist $R = 2$ g-cal. $= 2 \,.\, 4{,}18 \,.\, 10^7$, 1 Coulomb $= 10^{-1}$ und 1 Volt $= 10^8$ absol. Einheiten. Mithin ist

$$\pi = \frac{2 \,.\, 4{,}18 \,.\, 10^7}{96540 \,.\, 10^{-1} \,.\, 10^8} \cdot \frac{u-v}{u+v} \cdot T \ln \frac{p_1}{p_2} \text{ Volt},$$

$$= 0{,}0000866 \frac{u-v}{u+v} T \ln \frac{p_1}{p_2} \text{ Volt},$$

$$= 0{,}0002 \frac{u-v}{u+v} T \log \frac{p_1}{p_2} \text{ Volt}.$$

Damit also zwischen zwei verschiedenen konzentrierten Lösungen eines Elektrolyten eine Potentialdifferenz zustande kommt, müssen nicht nur p_1 und p_2, sondern auch u und v verschieden sein, und zwar geht der Strom von der konzentrierten zur verdünnten Lösung, wenn $u > v$ ist, im andern Fall umgekehrt. Für die Säuren ist u stets größer als v. Eine Flüssigkeitskette aus einer normalen und einer 0,001-normalen Chlorwasserstoffsäure würde bei 17^0 die Potentialdifferenz

$$\pi = 0{,}0002 \frac{0{,}00352 - 0{,}00069}{0{,}00352 + 0{,}00069} \cdot 290 \,.\, 3 = 0{,}117 \text{ Volt}$$

haben.

Enthält der Elektrolyt mehr als zwei Ionen, und ist die Wertigkeit derselben n_1 und n_2, so lautet obige Gleichung

$$\pi = 0{,}0002 \frac{\frac{u}{n_1} - \frac{v}{n_2}}{u + v} T \log \frac{p_1}{p_2} \text{ Volt},$$

und wenn $n_1 = n_2 = n$ ist, so ist für einen Elektrolyten aus zwei n-wertigen Ionen

$$\pi = \frac{0{,}0002}{n} \cdot \frac{u - v}{u + v} T \log \frac{p_1}{p_2} \text{ Volt} \quad \ldots\ldots \quad 1)$$

Eine ganz allgemeine Gleichung, die auch den Fall in sich schließt, daß sich zwei verschiedene Elektrolyte berühren, ist von PLANCK aufgestellt. Doch möge von dieser abgesehen werden.

Die vorstehende Theorie der Flüssigkeitsketten gewährt einen Einblick in die Mechanik des Zustandekommens der Potendialdifferenz, welche sich zwischen zwei verschieden konzentrierten Lösungen eines Elektrolyten entwickelt. Das Experiment hat sie zur Genüge bestätigt. So fand KENRIK[1]) zwischen normaler und 0,1-normaler Chlorwasserstoffsäure die Potentialdifferenz 0,044 Volt, während 0,039 Volt berechnet werden.

Bemerkt sei, daß die eingangs dieses Kapitels angenommene Versuchsanordnung tatsächlich nicht geeignet ist, als Ergebnis etwaiger osmotischer Arbeit einen dauernden Strom zu liefern, da dieser voraussetzen würde, daß Ionenladungen dauernd an den Schließungsbogen der Kette abgegeben würden. Dagegen wird man in den folgenden Ketten Vorkehrungen kennen lernen, die eine vollkommenere Verwandlung osmotischer Energie in elektrische ermöglichen.

[1]) Ztschr. f. physik. Chemie 19, 625—656. 1896.

2. Kapitel.

Die Konzentrationsketten.

§ 1. Der Strom der Konzentrationsketten.

Werden zwei Stäbe aus demselben Metall als Elektroden in zwei verschieden konzentrierte, sich berührende Lösungen eines seiner Salze gebracht, so entsteht eine Konzentrationskette. Sie liefert einen bis zum Ausgleich der Konzentrationen dauernden Strom, und zwar dadurch, daß die Kationen an der Elektrode der konzentrierten Lösung unter Abgabe ihrer elektrischen Ladungen den metallischen Zustand annehmen und daher diese Elektrode positiv laden, während die Atome der anderen Elektrode als Kationen in die Lösung geschafft werden. Wie früher auseinandergesetzt wurde, ist die Ionisierung dieser Atome mit Änderungen der Energie verknüpft. Die in den Elektrolyten eintretenden Kationen führen positive elektrische Ladungen mit sich. Die Elektrode, von der sie sich lösen, wird also negativ geladen, denn positive Elektrizität kann nicht ohne ein gleiches Quantum negativer entstehen. Dieser Vorgang wird anschaulich, wenn man ihn mit dem der rein mechanischen Lösung eines festen Körpers vergleicht. Sowie letzterer, um in den flüssigen Zustand überzugehen, der Umgebung Wärme entzieht und daher, so zu sagen, Kälte hinterläßt, so nehmen die sich ionisierenden Metallatome die erforderlichen positiven elektrischen Ladungen auf, und negative elektrische Ladungen bleiben in der Elektrode zurück.

Wie in einer elektrolytischen Zelle, deren Elektroden man von außen den Strom zuführt, so werden auch in einer galvanischen Kette die Elektroden Kathode und Anode genannt, je nachdem sich die Kationen oder Anionen zu ihnen begeben, und der (positive) Strom nimmt seinen Weg auf jeden Fall von der Kathode durch den Schließungsbogen zur Anode. Hält man hieran fest, so ist ein Irrtum in der Anwendung der Begriffe: positiver und negativer Pol, leicht zu vermeiden. Der positive Pol einer galva-

nischen Kette ist derjenige, an welchen die Kationen herantreten, und zum Zweck der Elektrolyse ist derselbe an diejenige Elektrode einer Zersetzungszelle anzulegen, von welcher sich mit dem Strom die Kationen nach der anderen Elektrode bewegen sollen. Stets hat der positive Strom dieselbe Richtung wie die Kationen, sowohl in der Stromquelle als auch in der Zersetzungszelle. Weil die Kationen sich an der Kathode entladen, so heißt letztere auch Ableitungselektrode, und falls die Anionen das Anodenmetall lösen, bezeichnet man die Anode auch als Lösungselektrode.

§ 2. Die Lösungstension der Metalle und Nichtmetalle.

In einer Konzentrationskette kommen nun drei einzelne Potentialdifferenzen in Betracht, von denen die eine zwischen den beiden Lösungen, die beiden andern an den Grenzflächen zwischen Metall und Elektrolyt auftreten. Nernst[1]) hat auch die Potentialdifferenz zwischen Metall und Elektrolyt berechnet und die Entstehung derselben anschaulich gemacht. Zu dem Zweck führte er den Begriff der elektrolytischen Lösungstension ein. Sowie eine Flüssigkeit an der Oberfläche solange verdampft, bis der Dampfdruck der Verdampfungstension der Flüssigkeit gleichgekommen ist, so muß sich, da Verdampfung und Lösung analoge Vorgänge sind, ein Salz im Wasser in solcher Menge lösen, bis der osmotische Druck der Lösung der dem betreffenden Salz eigentümlichen Lösungstension das Gleichgewicht hält. Ebenso aber wohnt nach Nernst jedem Metall eine nur durch seine chemische Natur bedingte Kraft inne, Metallatome als Ionen in Lösung zu bringen. Diese als Lösungstension bezeichnete Kraft sucht sich geltend zu machen, wenn das Metall in einen Elektrolyten eingesenkt wird, und zwar um so mehr, je weniger Kationen in der Lösung bereits vorhanden sind. Umgekehrt ist der osmotische Druck nach Maßgabe der Konzentration bestrebt, der Lösungstension entgegenzuarbeiten, also Kationen aus der Lösung herauszuschaffen.

[1]) Ztschr. f. physik. Chemie, 129. 1889.

Ist P die Lösungstension eines Metalles, p der osmotische Druck der in der Lösung befindlichen Kationen, so sind drei Fälle zu unterscheiden. Es kann erstens $P > p$ sein. Das Metall verhält sich dann ähnlich wie eine Salzmasse, welche sich, wenn sie der noch *ungesättigten* Lösung zugefügt wird, darin löst. Das Metall sucht also Kationen in die Lösung zu befördern, und da mit diesen Ionen positive elektrische Ladungen transportiert werden, während die gleiche Menge negativer Elektrizität im Metall zurückbleibt, so erhält der Elektrolyt ein positives und das Metall ein negatives Potential. So sehr aber der Wert von P den von p übertreffen mag, so kann infolge des bloßen Eintauchens des Metalles in den Elektrolyten die Anzahl der sich bildenden Kationen nur gering sein. Denn an der Grenzfläche zwischen dem Metall und dem Elektrolyten werden die Kationen seitens des negativ geladenen Metalles angezogen, so daß sie der Lösungstension entgegenwirken. Jedoch kann sich letztere von neuem äußern, sobald die freien Elektrizitäten durch einen Schließungsbogen abgeleitet werden, und sie würde dann in dem angegebenen Sinne so lange fortwirken, bis p den Wert von P erreicht hätte.

Liegt der zweite Fall vor, daß $P = p$ ist, so kommt es überhaupt nicht zu einer Potentialdifferenz.

Wenn endlich drittens $P < p$ ist, so entspricht das Metall einer festen Salzmasse, welche man in die *übersättigte* Salzlösung bringt. Nunmehr geben einige Kationen ihre Ladungen an das Metall ab. Dieses ladet sich folglich positiv, und der Elektrolyt nimmt ein negatives Potential an. Der Vorgang dauert wiederum nur kurze Zeit, bis das positiv geladene Metall die weiter ankommenden Kationen abstößt.

Wie die Metalle, vermögen auch die Nichtmetalle eine Lösungstension, also die Tendenz, Anionen zu bilden, zu äußern. Indessen kommen hierbei wesentlich nur der Sauerstoff und die Elemente der Halogene in Betracht, da die übrigen Anionen Atomgruppen darstellen, die eine selbständige Existenz nicht besitzen. Die betreffende Elektrode, an welcher jene Nichtmetalle die Ionenform annehmen, ladet sich natürlich positiv.

---

[1] Ztschr. f. physik. Chemie, 129. 1889.

§. 3. Berechnung der Potentialdifferenz der Konzentrationsketten.

Die Lösungstension eines Metalles und der osmotische Druck sind nach Nernst analoge Begriffe. Unter dieser Voraussetzung läßt sich erwarten, daß die Potentialdifferenz $\mathfrak{p}$ zwischen einem Metall und der Lösung eines seiner Salze bei einer bestimmten Temperatur nur von dem Verhältnis P/p abhängt. Auf ähnliche Weise, wie es bei den Flüssigkeitsketten auseinandergesetzt wurde, ergibt sich die Formel

$$\mathfrak{p} = \frac{0{,}0002}{n} T \log \frac{P}{p} \text{Volt} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; 2)$$

wenn n die Valenz des Kations ist, und $\mathfrak{p}$ in der Richtung vom Metall zur Lösung angenommen wird.

Für eine Konzentrationskette von der Form



M/MS konc./MS verd./M,

wenn M das Metall, und S das Anion bezeichnet, berechnet sich nunmehr die gesamte Potentialdifferenz π aus der algebraischen Summe der drei einzelnen Potentialdifferenzen nach der Gleichung

$$\pi = \frac{0{,}0002}{n} T \left[\log \frac{P}{p_1} + \frac{u - v}{u + v} \log \frac{p_1}{p_2} - \log \frac{P}{p_2} \right] \text{Volt}$$
$$= -\frac{0{,}0002}{n} \cdot \frac{2\,v}{u + v} \cdot T \log \frac{p_1}{p_2} \text{Volt} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; 3)$$

Ist die Bedingung der vollständigen Dissoziation der Elektrolyte, wie sie bei der Berechnung von π vorausgesetzt ist, nicht erfüllt, so lautet die allgemeine Formel

$$\pi = -0{,}0002 \cdot \frac{i}{n} \cdot \frac{v}{u + v} \cdot T \log \frac{p_1}{p_2} \text{Volt} \quad . \; . \; . \; . \; . \; 4)$$

worin i der van't Hoffsche Faktor ist. Für $u = v$ nimmt sie die einfachere Form

$$\pi = -0{,}0001 \frac{i}{n} T \log \frac{p_1}{p_2} \text{Volt} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; 5)$$

an. Ist $u > v$, so ist π kleiner, ist $u < v$, so ist π größer, als die Formel 5) angibt. Im allgemeinen aber sind diese Abweichungen gering. Das Minuszeichen in obigen Formeln bedeutet, daß innerhalb der Konzentrationskette der Strom von der verdünnten zur konzentrierten Lösung geht, so daß die Elektrode der letzteren zur Kathode, die der ersteren zur Anode wird.

Die Richtigkeit der Formel 4) ist von verschiedenen Forschern experimentell bestätigt. Von den vielen derartigen Versuchen möge nur einer zur weiteren Erläuterung jener Formel angegeben werden. Für die Kette



$$Ag/AgNO_3\,0{,}1\text{-normal}/AgNO_3\,0{,}01\text{-normal}/Ag$$

ist $n = 1$, $u = 52$, $v = 58$, $i = 1{,}87$. Bei 18^0 muß demnach

$$\pi = -0{,}0002 \cdot \frac{1{,}87}{1} \cdot \frac{58}{52 + 58} \cdot 291 \log 10 = -0{,}0574 \text{ Volt}$$

sein. NERNST fand 0,055 Volt, ein Resultat, das in Anbetracht der Unsicherheit der Werte von u und v wohl befriedigt.

Die Konzentrationsketten sind Vorkehrungen, in welchen sich (abgesehen von dem Transport der Metallmassen von der Anode zur Kathode) zwei verschiedene Konzentrationen einer Lösung ausgleichen und hierbei elektrische Energie verfügbar machen. Dieser Ausgleich könnte auch in andrer Weise, z. B. durch mechanische Arbeitsleistung, zur Geltung kommen. Da nämlich der Dampfdruck der verdünnten Lösung größer ist, als der der konzentrierten, so könnte man sich nach OSTWALD[1]) eine Maschine vorstellen, in welcher der von der verdünnten Lösung entwickelte Dampf von höherer Spannung sich unter Arbeitsleistung ausdehnt, bis er den geringeren Druck über der konzentrierten Lösung, wo er kondensiert wird, angenommen hat. Die Arbeitsfähigkeit dieser Maschine würde so lange bestehen, bis die überdestillierte Wassermasse die Gleichheit der Konzentrationen bewirkt haben würde.

Jene Arbeit ließe sich ferner durch den direkten osmo-

[1]) W. OSTWALD. Lehrbuch der allgemeinen Chemie. 2. Aufl. 2. Bd. I. Teil. S. 830. 1893.

tischen Vorgang gewinnen. Man denke sich die konzentrierte Lösung durch eine semipermeable Membran von der darunter befindlichen verdünnten Lösung getrennt. Aus letzterer würde dann eine gewisse Quantität Wasser in den Behälter der konzentrierten Lösung gehoben werden.

§ 4. Versuche zur Demonstration der Konzentrationsketten.

Die Entstehung des Stromes in der Silbernitratkette kann man folgendermaßen nachweisen. In Fig. 34 seien

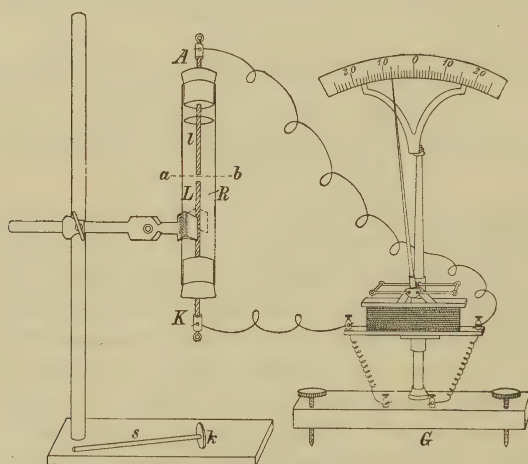


Fig. 34.

K und *A* die beiden Silberelektroden und *a b* die Grenzfläche der beiden Silbernitratlösungen *L* und *l*. Ist die Kette offen, so besitzen *K* und *A*, weil *P* einen sehr geringen Wert hat (s. III. Abschnitt, 5. Kapitel), ein positives Potential, welches aber nach der Formel 2) für *K* größer sein muß als für *A*. Es muß daher beim Schluß der Kette ein Strom von *K* durch den Schließungsbogen nach *A* gehen. Nunmehr scheiden sich an *K* Silberionen ab, indem sie ihre Ladungen an *K* abgeben. An *A* dagegen nehmen die Atome der Elektrode unter dem Einfluß der aus der konzentrierten Lösung zuströmenden

NO_3-ionen positive Ladungen an und werden Ionen, während negative Elektrizität in den Leitungsdraht abfließt. Für je 108 Gew.-Teile Silber, welche an *K* abgeschieden werden, werden 108 Gew.-Teile Silber von *A* gelöst. Der Vorgang dauert bei allmählicher Abnahme der elektromotorischen Kraft der Kette so lange, bis sich die Konzentrationen der Lösungen ausgeglichen haben, also die osmotische Energie vollständig erschöpft ist.

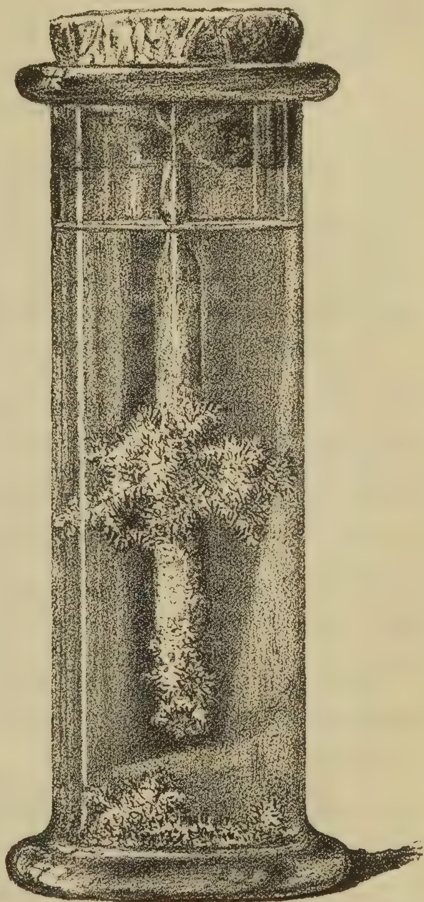


Fig. 35.

Die nach der Fig. 34 getroffene Versuchsanordnung reicht aus, den Konzentrationsstrom mit Hilfe eines besseren Galvanoskops nachzuweisen. Man fülle das 15 cm lange und 2,5 cm weite Glasrohr *R* bis *a b* mit einer normalen Silbernitratlösung, schichte auf dieselbe mittels des Glasstabes *s*, an dessen Ende die Korkscheibe *k* mit Siegellack befestigt ist, Wasser auf, senke die Elektrode *A* ein und schalte in den Stromkreis das Vorlesungsgalvanoskop *G*[1]) ein, welches einen mit einer vertikalen hölzernen Nadel versehenen Winkelmagneten enthält. Die Nadel gibt einen deutlichen Ausschlag in der der Theorie entsprechenden Richtung.

[1]) Dieses Galvanoskop ist von Keiser & Schmidt, Johannisstr. 20, für M. 55 zu beziehen. Dieses für die meisten der folgenden Versuche, bei

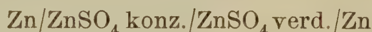
Noch kräftiger ist der Ausschlag der Kette



$$Cu/CuCl_2 \text{ konz.}/CuCl_2 \text{ verd.}/Cu,$$

weil sich vom Kupferchlorid sehr konzentrierte Lösungen herstellen lassen.

Auch die Kette



$$Zn/ZnSO_4 \text{ konz.}/ZnSO_4 \text{ verd.}/Zn$$

ist zur Demonstration zu empfehlen. Hier nehmen die Elektroden wegen der starken Lösungstension des Zinks vor dem Stromschluß negative Potentiale an. Indessen ist das von *A* größer als das von *K*, und infolge dieser Differenz gehen von *A* aus Zinkionen in Lösung, während sich an *K* Zink ausscheidet, wenn p_2 klein genug ist.

In baumartig verzweigter Gestalt erhält man eine derartige Metallausscheidung, wie Fig. 35 (s. S. 149) zeigt, und zwar schon nach zwei Stunden, wenn man einen etwa 12 cm hohen Zylinder zur Hälfte mit konzentrierter, frisch bereiteter Zinnchlorürlösung (die man erhält, wenn man 15 g Stanniol in verdünnter Salzsäure löst und die Lösung bis auf 40 cm^3 eindampft) füllt und nach dem Aufschichten von Wasser einen langen Zinnstab axial anbringt. Derselbe vertritt hier beide Elektroden und zugleich den äußeren Schließungsbogen. Die Figur läßt den Metallverlust an seinem oberen Ende wohl erkennen.

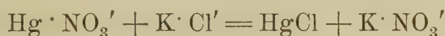
Sehr deutlich wird die Wirkung des Konzentrationsunterschiedes der Lösungen durch folgende Kette veranschaulicht.

In dem H förmigen Rohr (Fig. 36) befinden sich die Quecksilberelektroden *A* und *K*, die mittels eingeschmolzener Platindrähte mit dem Leitungsdraht zu verbinden sind. Das schräg

---

denen schwächere Ströme nachzuweisen sind, verwendete Instrument hat einen Widerstand von 9,6 Ohm und ist so empfindlich, daß ein Strom von 0,000226 Amp. einen Ausschlag um einen Grad der Skala bewirkt. Ein zweites, größeres, für etwas stärkere Ströme benutztes Instrument (Preis M. 75) hat einen Widerstand von 8 Ohm. Die Skala besteht beiderseits aus 12 Teilstrichen, die je 1 cm entfernt sind. Die Nadel zeigt 0,003 bis 0,040 Amp. und nach Parallelschaltung von 1 Ohm Widerstand 0,034 bis 0,580 Amp. an.

gerichtete Verbindungsstück der Schenkel S_1 und S_2 enthält einen Pfropfen p aus Glaswolle. Wird bis mn eine kalt gesättigte Lösung des käuflichen krystallisierten Merkuronitrats eingefüllt, so bleibt, da $p_1 = p_2$ ist, die Galvanoskopnadel in Ruhe. Bringt man aber nach und nach in den Schenkel S_1 konzentrierte Kaliumchloridlösung und gleichzeitig zur Wiederherstellung des Gleichgewichts in den Schenkel S_2 das entsprechende Volumen Merkuronitratlösung, so schlägt die Nadel aus, und dies um so mehr, je mehr Kaliumchlorid angewendet wird. Nach der Gleichung



$$Hg^{\cdot}\,NO_3{}' + K^{\cdot}\,Cl' = HgCl + K^{\cdot}\,NO_3{}'$$

wird nämlich im Schenkel S_1 Quecksilberchlorür gefällt, und hierdurch wird die Konzentration der Quecksilberionen verringert. Folglich ist eine Konzentrationskette hergestellt, an der leicht nachgewiesen werden kann, daß der Formel 4) gemäß π wächst, wenn p_2 abnimmt. Die Nadel kehrt in einigen Minuten auf die Nulllage zurück, wenn die Anode von dem schnell zu Boden sinkenden Quecksilberchlorür bedeckt wird. Sie stellt sich aber sofort wieder ein, sobald man den Niederschlag durch Umrühren mittels eines Glasstabes in Suspension erhält.

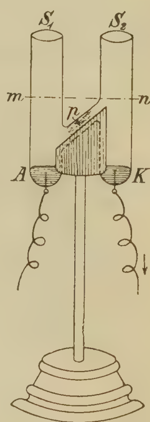
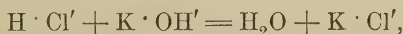


Fig. 36.

Ähnlich wie die vorige Kette verhält sich die folgende, nur treten an die Stelle des Quecksilbers und seiner Ionen der Wasserstoff und dessen Ionen. Der Entstehung des Stromes liegt hier die Reaktion



$$H^{\cdot}\,Cl' + K^{\cdot}\,OH' = H_2O + K^{\cdot}\,Cl',$$

also die Neutralisation von Säure und Base zu Grunde. Die den Quecksilberelektroden des vorigen Versuchs entsprechenden Wasserstoffelektroden erhält man, indem man Platinbleche mit Palladiumschwarz überzieht und letzteres mit Wasserstoff sättigt.[1]) Eine passende Anordnung jener Kette stellt Fig. 37 dar.

[1]) Bekanntlich hat das Palladium die Fähigkeit, den Wasserstoff in solchen Mengen (etwa das 1000-fache Volumen) zu absorbieren, daß derselbe mit sichtbarer Flamme verbrennt, wenn man das mit dem Gase beladene Metall mittels des Bunsenbrenners kurze Zeit erhitzt.

Z_1 und Z_2 sind zwei je 100 cm^3 fassende Zellen, wie man sie aus Flaschen, deren Boden abzusprengen ist, leicht anfertigt. Die Halsenden, welche durch die Korke k_1 und k_2 geschoben und mittels derselben in einem tischförmigen Stativ befestigt sind, tragen die aus 3 bis 4 cm großen Platinscheiben bestehenden Elektroden A und K. Der Raum unterhalb derselben wird mit Paraffin ausgefüllt. Nach sorgfältiger Reinigung der Elektroden bringt man in die Zellen eine Lösung von Palladiumnitrat, die man durch Lösen von 2 g Palladium in heißer konzentrierter Salpetersäure, Verdampfen der freien Säure und Verdünnen auf 100 cm^3 gewinnt. Alsdann schließt man die Zellen hintereinander unter Einschaltung eines Widerstandes von 10 bis 20 Ohm in den Stromkreis von 4 Akkumulatoren so ein, daß jene Platinscheiben Kathoden werden, während als Anoden in die Palladiumnitratlösungen Palladiumbleche einzusenken sind. In 20 Minuten hat sich ein festhaftender, sammetschwarzer Palladiumüberzug niedergeschlagen. Nun ersetzt man den Elektrolyten der Zellen durch verdünnte Schwefelsäure und die Palladiumanoden durch solche von Platin. Innerhalb einer halben Stunde des Stromdurchgangs nimmt das Palladiumschwarz genügende Mengen von Wasserstoff auf.

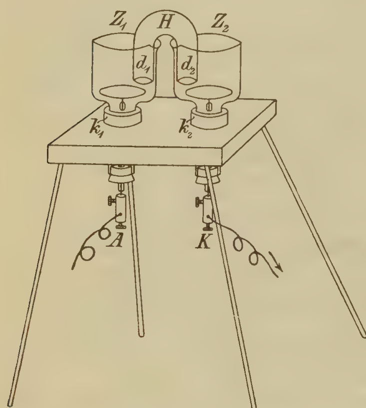


Fig. 37.

Sind diese Vorbereitungen vollendet, so gießt man in die Zellen Z_1 und Z_2 je 20 cm^3 Normal-Chlorwasserstoffsäure und verbindet sie mittels des mit Normal-Chlorkaliumlösung gefüllten Hebers H, der an seinen Enden mit Tierblase verschlossen ist. Die etwa 3 cm langen Schenkel des Hebers liegen auf den dillenartigen, $^1/_2$ cm voneinander entfernten Ausbuchtungen d_1 und d_2 fest auf. Die Säure der Zelle Z_1 ist mit einigen Tropfen alkoholischer Phenolphtaleïnlösung zu versetzen. Werden nun A und K mit dem Galvanoskop ver-

bunden, so bleibt die Nadel desselben in Ruhe. Sie schlägt aber langsam aus, wenn man in die Zelle Z_1 eine Lösung von Normal-Kaliumhydroxyd unter Umrühren hineinfließen läßt, und zwar verhält sich *A* anodisch und *K* kathodisch. Der Nadelausschlag beträgt nach dem Zusatz von 19 cm^3 der Base erst 5 Teilstriche. Ist indessen der Neutralisationspunkt nach Hinzufügung noch eines Kubikzentimeters der Base erreicht, so wird der Inhalt der Zelle Z_1 rot. Von der Kathode der Zelle Z_2 sieht man Wasserstoffbläschen aufsteigen. Die Nadel bewegt sich auf Teilstrich 15 und geht darüber hinaus, falls noch ein Stückchen festes Kaliumhydroxyd auf die Platinscheibe *A* gebracht wird.

Die Erscheinungen der Neutralisation der Säure und Base lassen sich in folgender Weise erklären. In dem Maße, als die Menge der einfließenden Kaliumhydroxydlösung zunimmt, wird die Anzahl der $H^{\cdot}$ in der Zelle Z_1 verringert, da sich die $H^{\cdot}$ der Säure mit den $(OH)'$ der Base zu Wasser neutralisieren. Dadurch sind die Bedingungen der Konzentrationskette

$$H_{fest}/H^{\cdot}_{verdünnt}/H^{\cdot}_{konzentriert}/H_{fest}$$

gegeben. Mithin werden in Z_1 neue $H^{\cdot}$ gebildet. In Z_2 aber werden $H^{\cdot}$ entionisiert, denn die in Z_1 disponiblen Kationen dringen nach und nach durch den Heber vor und veranlassen die $H^{\cdot}$ in der Zelle Z_2 ihre Ladungen abzugeben. *A* muß also Anode, *K* Kathode werden. Immerhin ist die Stromintensität gering, so lange noch in Z_1 freie $H^{\cdot}$ in großer Anzahl vorhanden sind. Erst wenn letztere infolge des schnelleren Zuflusses der Kaliumhydroxydlösung völlig gebunden sind, also der Wert p_2 sich der Null nähert, kommt die ohnehin nur geringe Ionisierungstendenz des festen Wasserstoffs der Anode *A* mehr zur Geltung. Daher rührt das schnellere Wachsen des Nadelausschlags in der Nähe des Neutralisationspunktes. Wird nun die Menge der Base weiter gesteigert, so überträgt sich allmählich die Neutralisation auch auf die Säure der Zelle Z_2. Das Eigenartige dieses Vorganges besteht aber darin, daß die OH-ionen der Base zur Wasserbildung, auf die ja jede Neutralisation zwischen Säure und Base hinausläuft, den erforderlichen Wasserstoff nicht aus der Zelle Z_2,

sondern von der Anode A entnehmen, wo er sich zuvor ionisieren muß, während das entsprechende Wasserstoffquantum an K in Bläschenform entwickelt wird.

Nach W. Böttger[1]) ist eine der Fig. 37 analoge Vorkehrung geeignet, die Titration von Säuren und Basen unter Verwendung eines Galvanoskops als Indikator auszuführen.

---

3. Kapitel.

Die Daniellschen Ketten.

§ 1. Konstruktion der Daniellschen Ketten.

Von den Konzentrationsketten gelangt man zu den Daniellschen Ketten



$$M_1/M_1S/M_2S/M_2,$$

indem man in der Versuchsanordnung Fig. 34 die Elektroden K und A aus zwei verschiedenen Metallen M_2 und M_1 anfertigt und die Lösungen L und l durch die Lösungen der Salze M_2S und M_1S, denen das Anion S gemeinsam ist, ersetzt. Falls die spezifischen Gewichte beider Lösungen nicht weit genug voneinander abweichen, um eine Übereinanderschichtung derselben zu ermöglichen, müssen sie durch Diaphragmen, meistens in der Gestalt von Tonzellen, getrennt werden.

§ 2. Berechnung der elektromotorischen Kraft der Daniellschen Ketten.

Die gesamte Potentialdifferenz π einer solchen Kette besteht aus vier Summanden, nämlich

$$\pi_1 = M_1/M_1S,$$
$$\pi_2 = M_1S/M_2S,$$
$$\pi_3 = M_2S/M_2,$$
$$\pi_4 = M_2/M_1.$$

[1]) Ztschr. f. physik. Chemie, 24, 253. 1897.

Nun beträgt π_2 im allgemeinen höchstens einige Millivolts, kann also in Anbetracht der durchschnittlich viel höheren gesamten Potentialdifferenz unberücksichtigt bleiben, um so mehr, je mehr die Konzentrationen der beiden Elektrolyte und die Geschwindigkeiten ihrer Kationen übereinstimmen. Ebenso hat π_4 einen sehr geringen Wert, wie später noch erörtert werden wird. Für die Berechnung von π sind daher nur die Einzelpotentiale π_1 und π_3 ausschlaggebend. Bezeichnen P_1 und P_2 die Lösungstensionen der Metalle M_1 und M_2, p_1 und p_2 die osmotischen Drucke bezw. die Konzentrationen der Kationen ihrer Salze und n die Valenz der zunächst als gleichwertig anzunehmenden Metalle, so folgt nach der Formel 2) Seite 146

$$\pi = \frac{0{,}0002}{n} T \left(\log \frac{P_1}{p_1} - \log \frac{P_2}{p_2}\right) \text{Volt} \quad \ldots\ldots \; 6)$$

$$= \frac{0{,}0002}{n} T \left(\log \frac{P_1}{P_2} - \log \frac{p_1}{p_2}\right)$$

$$= \frac{0{,}0002}{n} T \left(\log \frac{P_1}{P_2} - \log \frac{\alpha_1 c_1}{\alpha_2 c_2}\right) \text{Volt} \quad \ldots\ldots \; 7),$$

wenn α_1 und α_2 die Dissoziationsgrade, und c_1 und c_2 die Anzahl der Gramm-Molekeln der Elektrolyte im Liter sind. Falls die Wertigkeiten der Metalle verschieden sind, so ist

$$\pi = 0{,}0002\, T \left(\frac{1}{n_1} \log \frac{P_1}{p_1} - \frac{1}{n_2} \log \frac{P_2}{p_2}\right) \text{Volt.}$$

Die Stromrichtung innerhalb der Kette ist hierbei von M_1 nach M_2 gerechnet.

§ 3. Messung der elektromotorischen Kraft der Daniellschen Ketten. Klemmenspannung.

Es sollen einige der gebräuchlichsten Methoden, nach denen die elektromotorischen Kräfte galvanischer Ketten gemessen werden können, kurz angedeutet werden.

Im offenen Zustand bestimmt man die elektromotorische Kraft der Ketten mittels eines Quadrantelektrometers, indem

man die den elektromotorischen Kräften proportionalen Ausschläge der Nadel beobachtet, die einerseits das zu prüfende, andrerseits ein Normalelement (z. B. Clarkelement $Zn/ZnSO_4/Hg_2SO_4/Hg$, $\pi = 1{,}438$ Volt bei 15^0) hervorruft.

Stehen genauere Widerstände zur Verfügung, so kombiniere man die zu prüfende Kette mit einem in Amp. geaichten Galvanometer und einem bestimmten Widerstand w_1 Ohm zu einem Stromkreis. Nach dem OHMschen Gesetz ist dann

$$i_1 = \frac{\pi}{W + w_1},$$

wenn i_1 die am Galvanometer abgelesene Stromintensität, und W der gesamte übrige Widerstand des Stromkreises ist. Wird nun w_2 Ohm statt w_1 eingeschaltet, so ist

$$i_2 = \frac{\pi}{W + w_2}.$$

Aus beiden Gleichungen folgt

$$\pi = \frac{w_1 - w_2}{\frac{1}{i_1} - \frac{1}{i_2}}.$$

Die Firma SIEMENS & HALSKE fertigt seit kurzem Präzisions-Volt-Ampèremeter mit SZYMANSKIscher Stöpselvorrichtung (Preis M. 300,00) an, die wegen ihres großen Meßbereiches und ihrer hohen Genauigkeit sehr weitgehenden Anforderungen genügen und durch bloßes Anlegen der zu prüfenden Stromquelle die elektromotorische Kraft direkt in Volt mit großer Annäherung abzulesen gestatten.

Für noch genauere elektrochemische Arbeiten ist die Kompensationsmethode, nach welcher die elektromotorischen Kräfte der Ketten im stromlosen Zustande gemessen werden, allgemein in Gebrauch. Eine der mehrfachen Formen derselben wird durch das Schema Fig. 38 im Prinzip erläutert. *A* ist eine konstante Stromquelle (Akkumulatoren) von der gegebenen elektromotorischen Kraft E. Sie ist an die Punkte

a und *c* angeschlossen. *a b* ist ein 1 m langer Nickelindraht (Meßdraht) von bestimmtem Widerstand w, *b c* ein anderer bekannter Widerstand W von solcher Größe, daß sich E beim Stromschluß kaum ändert. Unter diesen Umständen beträgt auf der Strecke *a b* der Spannungsabfall

$$\frac{\mathrm{Ew}}{\mathrm{W+w}}, \text{ also pro Millimeter } \frac{\mathrm{Ew}}{1000\,(\mathrm{W+w})}\ \text{Volt.}$$

Die Stromquelle *B*, deren elektromotorische Kraft π ermittelt werden soll, ist mit dem empfindlichen Galvanoskop *G* ver-

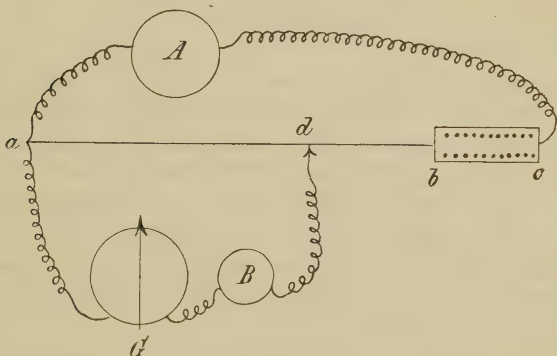


Fig. 38.

bunden und an *a* so angeschlossen, daß ihr Strom ebenso wie der von *A* nach *a* gerichtet ist. Der Anodenpol von *B* steht mit dem auf dem Meßdraht verschiebbaren Gleitkontakt *d* in Verbindung. Nach dem KIRCHHOFFschen Gesetz ($\Sigma \mathrm{iw} = \Sigma \pi$) ist dann in dem Stromkreis dBGad

$$\mathrm{i_{ad}} \cdot \mathrm{w_{ad}} + \mathrm{i_{dBGa}} \cdot \mathrm{w_{dBGa}} = \pi,$$

wenn die i und die w die Stromintensitäten bezw. die Widerstände der durch die Indices bezeichneten Strecken angeben. Nun ist

$$\mathrm{i_{ad}} \cdot \mathrm{w_{ad}} = \frac{\mathrm{Ew}}{1000\,(\mathrm{W+w})} \cdot \mathrm{ad},$$

d. h. gleich dem Spannungsabfall zwischen den Teilstrichen *a* und *d*. Mithin ist

$$i_{dBGa} \cdot w_{dBGa} = \pi - \frac{E\,w}{1000\,(W + w)} \cdot ad.$$

Verschiebt man nun den Gleitkontakt so lange, bis die Galvanoskopnadel auf Null zeigt, also die Strecke dBGa stromlos ist, so wird derjenige Zweig der Stromquelle *A*, der von *a* aus in der Richtung nach *G* fließen müßte, durch die elektromotorische Kraft π kompensiert. Da in diesem Fall $i_{dBGa} = 0$ ist, so muß

$$\pi = \frac{E\,w}{1000\,(W + w)} \cdot ad \text{ Volt}$$

sein. Ist z. B. E = 2 Volt, w = 50, W = 450 Ohm und ad = 600 mm, so ist $\pi = 0{,}0002 \,.\, 600 = 0{,}12$ Volt. Man hätte also bei den angenommenen Daten die Anzahl der Millimeter von *a* bis zu derjenigen Stelle des Gleitkontaktes, bei welcher die Kette *B* stromlos ist, nur mit 0,0002 zu multiplizieren, um π in Volt zu erhalten. Wofern die zu messende elektromotorische Kraft größer ist, als der Spannungsabfall an den Enden des Meßdrahtes, so hat man den Widerstand W zu verkleinern oder E zu vergrößern.

Falls E nicht mit genügender Sicherheit bekannt ist, so ersetzt man die Stromquelle *B* bei einer zweiten Messung durch ein Normalelement von der elektromotorischen Kraft π_1 und bestimmt die Stelle des Gleitkontaktes d_1 für die neue Nulllage des Galvanoskops. Alsdann ergibt sich $\pi : \pi_1 = ad : ad_1$, also

$$\pi = \pi_1 \frac{ad}{ad_1}.$$

Die Kenntnis der Widerstände w und W ist unter diesen Umständen ebenfalls nicht erforderlich.

Der Gleichung 7 gemäß (S. 155) hat bei gegebener Temperatur und bei bestimmten Konzentrationen der Lösungen die elektromotorische Kraft eines offenen Elementes stets einen bestimmten Wert, der auch von den Dimensionen des Elementes unabhängig ist. Doch ist folgendes zu beachten. Wenn die

Kette Strom liefert, so ist die Klemmenspannung k an den Elektroden stets kleiner als die elektromotorische Kraft, weil auch innerhalb der Kette die Spannung abfällt, und zwar um so mehr, je größer der innere Widerstand w_i der Kette, und je stärker die Intensität i des entnommenen Stromes ist. Es ist $\pi - k = iw_i$, also

$$k = \pi - iw_i.$$[1]

Der innere Widerstand der Kette, der nach der Methode von Kohlrausch (S. 56) gemessen werden kann, ist abgesehen von den Konzentrationen der Lösungen wesentlich durch den Widerstand des Diaphragmas und die Dimensionen der einzelnen Teile der Kette bedingt. Daher ist es auch nicht tunlich, bestimmte Angaben über den Widerstand der gebräuchlichen Ketten zu machen. Übrigens wird, um die jeweilige Klemmenspannung der Ketten zu erfahren, von einer Bestimmung des Produktes iw_i in den meisten Fällen abgesehen; man schließt vielmehr an die Pole der arbeitenden Kette direkt ein empfindliches, mit großem Vorschaltwiderstand versehenes und auf Volt geaichtes Galvanometer oder noch einfacher das Siemens-Halskesche Präzisionsinstrument an. Liefert die Kette einen stärkeren Strom auf längere Zeit, so verringert sich auch der Wert von π, da sich die Konzentration der Lösung an der Anode beträchtlich erhöht, und die an der Kathode wesentlich vermindert. Von allen galvanischen Ketten haben die Akkumulatoren den kleinsten inneren Widerstand, und ihre Klemmenspannung weicht selbst bei stärkerer Stromentnahme (s. III. Abschnitt, 9. Kapitel) nur wenig von ihrer elektromotorischen Kraft ab.

§ 4. Prüfung der Nernstschen Formeln 6) und 7) (S. 155).

In diesen Formeln findet sich kein Ausdruck für die Anionen der

---

[1]) Denn ist der äußere Widerstand w_a, so ist der Spannungsabfall für die Widerstandseinheit des ganzen Stromkreises $\pi/(w_i + w_a)$, also für den Weg durch die Kette $\pi . w_i/(w_i + w_a)$. Demnach restiert als Klemmenspannung

$$k = \pi - \frac{\pi . w_i}{w_i + w_a} = \frac{\pi . w_a}{w_i + w_a},$$

und da $\pi = i(w_i + w_a)$ ist, so ist

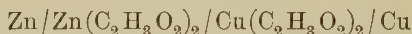
$$k = \pi - i w_i.$$

Elektrolyte. Es muß daher der Theorie nach die elektromotorische Kraft einer DANIELLschen Kette von der Natur der Anionen unabhängig sein. Die Erfahrung bestätigt diese Folgerung. So fand JAHN für die Ketten



$$Zn / ZnSO_4 / CuSO_4 / Cu$$

und



$$Zn / Zn(C_2H_3O_2)_2 / Cu(C_2H_3O_2)_2 / Cu$$

für π die Werte 1,096 bezw. 1,104 Volt. Die Dissoziationstheorie macht diese Erscheinung verständlich. Nur dann kommt das Anion in gewissem Grade zur Geltung, wenn es die Löslichkeit der Metallsalze sehr herabdrückt.

Nach der Theorie muß ferner die elektromotorische Kraft der DANIELLschen Ketten unverändert bleiben, wenn nur der Bruch p_1/p_2 immer denselben Wert behält, d. h. die Konzentrationen der Lösungen stets in gleichem Verhältnis stehen. Dagegen muß sie zunehmen, wenn die Konzentration der Zinksulfatlösung geringer wird. Im umgekehrten Fall muß sie abnehmen. Diese Folgerungen sind von STREINTZ[1]) aufs beste bestätigt und ohne weiteres begreiflich, denn das Zink, dessen Lösungstension diejenige des Kupfers bedeutend übertrifft, soll in Lösung gehen, was um so leichter geschieht, je weniger Zinkionen im Elektrolyten bereits vorhanden sind, und die Kupferionen sollen sich ausscheiden, was aus einer konzentrierten Kupfersalzlösung leichter von statten geht, als aus einer verdünnten. Die Abweichungen von dem Normalwert 1,1 Volt sind immerhin nicht sehr groß. Denn wenn selbst die Konzentration der einen Lösung die der anderen um das Tausendfache übertrifft, so beläuft sich der Unterschied nur auf

$$\pm \frac{0{,}0002}{2} 291 \log 1000 = \pm 0{,}087 \text{ Volt.}$$

Immerhin läßt sich der Einfluß dieser Konzentrationsunterschiede leicht durch den Versuch dartun. Man stelle sich zwei kleine DANIELLsche Elemente von gleichen Dimensionen

---

[1]) Wiener Ber. 103, 98—104, 1894.

zusammen, und zwar aus einem 8 mm dicken Kupferstab, den man mittels eines Korkes in einer 75 mm hohen und 23 mm weiten Tonzelle befestigt, und einem zylindrisch gebogenen, amalgamierten,[1]) 9 cm langen und $6^1/_2$ cm breiten Zinkblech. Die eine Zelle wird mit Normal-Zinksulfat- und $^1/_{1000}$ n. Kupfersulfatlösung gefüllt. Sie erzeugt am großen Nadelgalvanoskop (S. 150 Anmerkung) nur einen schwachen Ausschlag, während die andere Zelle, welche eine $^1/_{1000}$ n. Zinksulfat- und eine Normal-Kupfersulfatlösung enthält, die Nadel ganz aus der Skala treibt.

Setzt man

$$1{,}1 = \frac{0{,}0002}{2} \cdot 291 \log x,$$

so ist $x = 10^{38}$, d. h. jene Kette hätte die elektromotorische Kraft Null, wenn man die Elektrolyte so herstellen könnte, daß die Konzentration der Zinksulfatlösung das 10^{38}-fache derjenigen der Kupfersulfatlösung betrüge.

Der Fall einer Kette mit mäßig konzentrierter Zinksulfatlösung, aber unendlich verdünnter Kupfersulfatlösung, läßt sich in folgender Weise verwirklichen. In den beiden Schenkeln des |—|förmigen Rohres Fig. 39 sind die aus Zink bezw. Kupfer bestehenden Elektroden K und A befestigt. Der Schenkel S_1 ist bis m mit gesättigter Zinksulfatlösung gefüllt. In den Schenkel S_2 wird langsam verdünnte Kaliumsulfatlösung gegossen, bis das Niveau derselben die Linie op erreicht. Nötigenfalls schiebt man, um eine Mischung der Inhalte beider Schenkel zu verhindern, in das Verbindungsstück einen Wattepfropfen ein. Beim Anlegen des kleinen Galvanoskops erweist sich das Zink anodisch, aber die Nadel kehrt bald auf Null zurück. Nun senke man in S_2 eine Stange Cyankalium von der Länge ein, daß sie den Punkt n noch nicht erreicht. Die Nadel schlägt jetzt sofort nach der entgegengesetzten Seite aus, und der Ausschlag wächst, sowie sich das Cyankalium löst. Bei Kurzschluß erheben sich von

[1]) Zur Amalgamierung löse man 200 g Quecksilber in der Hitze in einem Gemisch von 250 g Salpetersäure und 750 g Chlorwasserstoffsäure auf, füge der Lösung noch 1000 g Chlorwasserstoffsäure zu, tauche in diese Flüssigkeit die Zinkelektrode 10 bis 20 Sekunden ein, spüle sie mit Wasser ab und reibe sie mit einem Lappen trocken.

A aus kleine Wasserstoffblasen, und am oberen Ende von *K* hat sich nach 24 Stunden ein Zinkbaum gebildet. Die Vorgänge sind des näheren folgende. Das Kupfer treibt in die von Kupferionen freie Kaliumcyanidlösung Atome als Ionen hinein, wobei es sich negativ ladet. Es entsteht Cuprocyanid $Cu^{\cdot}\,Cy'$, während die disponiblen $K^{\cdot}$ an das Anion SO_4'' des Kaliumsulfats, und die $K^{\cdot}$ des letzteren an das Anion SO_4'' des Zinksulfats wandern, dessen Zinkion seine Ladung an die zur Kathode werdende Zinkelektrode abzugeben gezwungen wird. Jenes $Cu^{\cdot}\,Cy'$ aber reagiert unter gegenseitiger Neutralisation je einer Ladung mit $K^{\cdot}\,Cy'$ nach der Gleichung

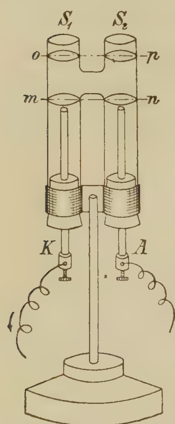
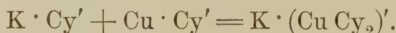


Fig. 39.



$$K^{\cdot}\,Cy' + Cu^{\cdot}\,Cy' = K^{\cdot}\,(Cu\,Cy_2)'.$$

Es geht das Kupfer also in das komplexe Anion $(Cu\,Cy_2)'$ über, und so kommt es, daß der Elektrolyt der Kupferanode frei von Kupferionen, p_2 also unendlich klein bleibt. Demnach wird $\log P_2/p_2$ größer als $\log P_1/p_1$; das Vorzeichen von π kehrt sich um, so daß das Kupfer Anode und das Zink Kathode wird, folglich der Gleichung 6) (S. 155) vollkommen entsprochen ist.

Bei gleich konzentrierten Lösungen der Daniellschen Elemente kann man, ohne einen erheblichen Fehler zu begehen, $\log p_1/p_2 = o$ setzen. Die Formel 7) geht dann über in

$$\pi = \frac{0{,}0002}{n} T \log \frac{P_1}{P_2} \text{ Volt} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 8).$$

Folglich wird unter jener Voraussetzung die elektromotorische Kraft einer der Daniellschen Ketten wesentlich nur durch das Verhältnis der Lösungstensionen der Metalle bestimmt; und der Vorgang in der geschlossenen Kette besteht hauptsächlich darin, daß das Metall mit höherer Lösungstension seine Atome als Ionen in den angrenzenden Elektrolyten befördert, während die Kationen des zweiten Elektrolyten sich am zweiten Metall entladen. Demnach wird das erste, sich lösende Metall, zu

welchem die Anionen seines Elektrolyten herantreten. Anode, das zweite, an welchem sich die Kationen des ihm zugehörigen Elektrolyten neutral abscheiden, Kathode. Da der NERNSTsche Begriff der elektrolytischen Lösungstension der Metalle analog dem des osmotischen Druckes sein muß, insofern die bisherigen Versuche die auf Grund jener Analogie angestellten Rechnungen als richtig dargetan haben, so hat die treibende Kraft einer VOLTAschen Kette, durch welche Elektrizitätsmengen in Bewegung gesetzt werden, den Charakter einer Druckkraft. In diesem Sinne nennt OSTWALD eine VOLTAsche Kette mit Recht eine Maschine, die vom osmotischen Druck (resp. elektrolytischen Lösungsdruck) betrieben wird.

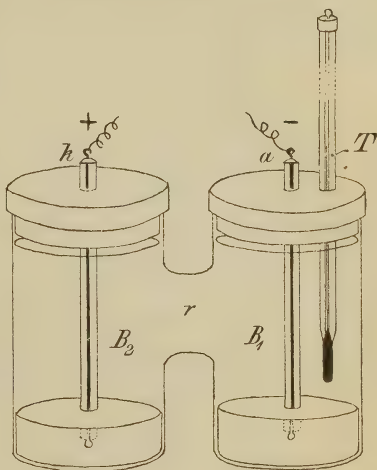


Fig. 40.

Diese Anschauungsweise wird noch besonders durch die Amalgamketten von G. MEYER[1]) verständlich gemacht. Da die Amalgame Lösungen der Metalle in Quecksilber sind, so ist anzunehmen, daß das Bestreben der Metalle, ihre Atome zu ionisieren, proportional der Konzentration ihrer Amalgame wächst. Letztere müssen daher in Kombination mit der Lösung eines Salzes des betreffenden Metalles einen Strom geben, dessen elektromotorische Kraft, da in diesem Fall $p_1 = p_2$ ist, der Gleichung 8) völlig genügt. In der Tat stimmen die Messungen von G. MEYER mit der Theorie recht gut überein. Die Wirkungsweise einer Amalgamkette läßt sich leicht mittels der Zelle Fig. 40 demonstrieren. Dieselbe besteht aus zwei Bechern B_1 und B_2 (5 cm hoch und 3 cm weit), die durch ein nur 1 cm langes und 2 cm weites Verbindungsrohr r kom-

[1]) Ztschr. für physikal. Chemie 7, 447. 1891.

munizieren. Sie sind von Hartgummideckeln mit übergreifendem Rand geschlossen. Die Platindrähte *a* und *k* sind in Glasröhren eingeschmolzen und ragen bis auf den Boden der Becher. Werden nun in B_1 100 g Amalgam mit 1 g Zink und in B_2 100 g Amalgam mit 0,01 g Zink gebracht, und die Gefäße über *r* hinaus mit einer etwa 10-prozentigen Zinksulfatlösung, die durch Kochen mit Zinkcarbonat neutral zu machen ist, gefüllt, so zeigt das angeschlossene kleine Galvanoskop einen Strom an, welcher der Theorie gemäß von dem verdünnten Amalgam durch den Schließungsbogen zum konzentrierten verläuft. Seine elektromotorische Kraft ist bei 15^0

$$\pi = \frac{0,0002}{2} \cdot 288 \,.\, \log \frac{1}{0,01} = 0,0576 \text{ Volt.}$$

Die Nadel des Galvanoskops schlägt dementsprechend um 2,5 Teilstriche der Skala aus. Auch der Einfluß der Temperaturerhöhung läßt sich mit obigem Apparate ohne Mühe feststellen. Man braucht letzteren nur in eine mit warmem Wasser gefüllte Schale zu setzen. Steigt die Temperatur des Zellinhaltes, wie am Thermometer *T* zu erkennen ist, auf 60^0, so nimmt der Nadelausschlag deutlich zu. Nach der Formel 8) (S. 162) beträgt die elektromotorische Kraft bei 60^0

$$\pi = \frac{0,0002}{2} \cdot 333 \,.\, \log \frac{1}{0,01} = 0,0666 \text{ Volt.}$$

§ 5. Analogie zwischen dem galvanischen Strom und einer Wasserleitung.

Die Ostwaldsche Definition einer Voltaschen Kette als einer durch Druck betriebenen Maschine legt es ferner nahe, die Entstehung und das Wesen des galvanischen Stromes an dem Modell einer Wasserleitung, wie es Fig. 41 zeigt, zu erläutern. Wenn auch diese Analogie nicht in allen Punkten sachgemäß ist, so ist sie doch geeignet, die Grundbegriffe und die gegenseitige Beziehung der in Betracht kommenden Größen anschaulich zu machen. Die Wasserbehälter *A* und *K* nebst der Pumpe *P* repräsentieren das galvanische Element,

die Rohrleitung *a b c d* den äußeren Schließungsbogen. Ist die Leitung bei *H* mittelst eines Quetschhahnes unterbrochen, und steht die Pumpe still, so erreicht in den kommunizierenden Röhren r_I, r_{II} und r_{III} das Wasser dieselbe Höhe wie in K, gerade so wie die Spannung im offenen Leitungsdraht gleich derjenigen der Elektrode ist. Wird aber der Quetschhahn bei *H* geöffnet, so fällt der Wasserstand in jenen Röhren mehr und mehr ab, wie ja auch die Spannung im Leitungsdraht einer geschlossenen Kette allmählich abnimmt. Bei *d* fließt das Wasser in den der Anode vergleichbaren Behälter *A* ab, und zwar mit um so größerer Kraft, je größer die Niveaudiffe-

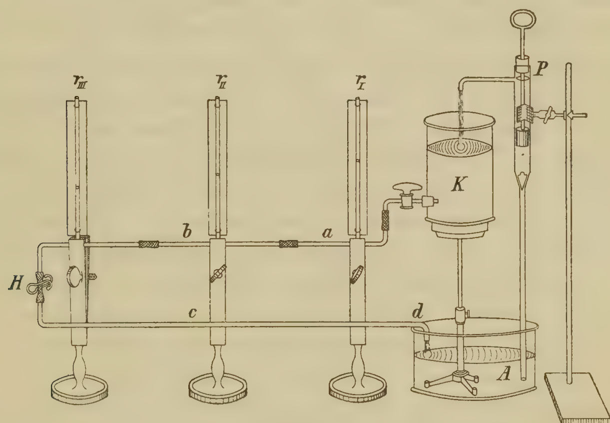


Fig. 41.

renz in den Behältern *K* und *A* ist. Die mechanische Energie, nämlich das Produkt der ausfließenden Wassermenge und der durch die Fallhöhe bestimmten treibenden Kraft, entspricht, von Nebenumständen abgesehen, der gewinnbaren elektrischen Energie. Soll nun die in der Zeiteinheit abfließende, der Stromintensität vergleichbare Wassermenge konstant bleiben, so muß die Pumpe *P* die gleiche Wassermenge in der Zeiteinheit in den Behälter *K* hinaufschaffen, also dahin wirken, daß jene der Potentialdifferenz analoge Niveaudifferenz sich nicht ändert. Letztere ist wesentlich durch die Höhe des den Behälter *K* tragenden Stativs bestimmt, so daß die Höhe der über dem Ausflußhahn stehenden

Wassersäule im Verhältnis zur Höhe des Stativs gering sein möge. Dem innern Widerstand der Kette entspricht die Art, wie die Pumpe arbeitet. Arbeitet sie leicht, so kann dem Behälter K in der Zeiteinheit eine größere Wassermenge entnommen werden, als wenn sie schwer geht. Im letzteren Fall ist der Ausflußhahn teilweise zu schließen, lassen sich doch auch aus Ketten mit hohem inneren Widerstand keine starken Ströme entnehmen (vgl. DANIELLsche Ketten und Bleiakkumulatoren). Die ausfließende Wassermenge hängt aber, wie die Strommenge, noch vom Widerstand in der Leitung ab. Je geringer der Querschnitt derselben ist, um so weniger Wasser fließt aus, denn um so schneller fallen die Niveaus in den Steigröhren r_{I}, r_{II} und r_{III} ab, und um so mehr Energie geht infolge der Reibung an der Wandung der Leitungsröhren verloren; aber die Pumpe hat auch um so langsamer zu arbeiten, ebenso wie innerhalb eines Elementes bei engem Leitungsdraht geringere Stoffmengen chemisch umgesetzt werden. Bei großem Querschnitt der Rohrleitung muß die Pumpe schneller arbeiten, um die großen, in A ausströmenden Wassermassen in K zu ersetzen, und in gleicher Weise finden im Element quantitativ größere chemische Umsetzungen der Substanzen statt. Mit der Länge der Leitungsröhren wächst zwar der Reibungswiderstand, und die ausfließende Wassermasse wird geringer. Aber der Zusammenhang der Abnahme der letzteren mit der Länge der Röhren ist sehr kompliziert, während die Strommenge der Länge des Leitungsdrahtes einfach umgekehrt proportional ist. Bringt man statt Wasser andere Flüssigkeiten in den Apparat Fig. 41, so zeigt sich unter sonst gleichen Verhältnissen die Ausflußmenge von der Natur der Flüssigkeit, insbesondere von der Konsistenz derselben abhängig, sowie ja auch der spezifische Widerstand der einzelnen Metalle verschieden ist.

Ferner kann man die Analogie zwischen Strom- und Wasserleitung benutzen, um die Stromverzweigungen zu charakterisieren. Schaltet man mittels zweier Gabelstücke zu einer weiteren Leitung eine engere parallel, so zeigen die Niveaus der Steigröhren in beiden Leitungen den nämlichen Abfall, der aber geringer ist, als wenn das Wasser in der weiteren Leitung allein fließt. Dem entspricht die Tatsache, daß der

Kombinationswiderstand zweier Stromzweige kleiner ist, als jeder derselben. Die ausfließende Wassermasse ist größer, als bei einer der beiden Leitungen allein. Wird nun eine der Leitungen mittels eines Quetschhahnes ausgeschaltet, so erreicht die Flüssigkeit in den Steigröhren derselben nahezu dieselbe Höhe wie im Gefäß *K*, während die Steigröhren der aktiven Leitung diejenigen Niveaus angeben, wie wenn diese Leitung allein vorhanden wäre. Auch dieser Erscheinung verhält sich der galvanische Strom analog.

Jenes Modell Fig. 41 vermag aber nur den positiven, von der Kathode abfließenden Strom zu veranschaulichen. Die große Ähnlichkeit zwischen letzterem und einer Wasserleitung mag wohl wesentlich dazu beigetragen haben, in der Elektrizitätslehre überhaupt nur von einer Stromrichtung zu sprechen und von dem Gegenstrom gänzlich abzusehen. Dem widerspricht jedoch die sonst so gesicherte Theorie der Ionen, die ohne die Annahme zweier Arten von Ionen, die mit entgegengesetzten Ladungen versehen sind, und daher auch ohne die Annahme zweier entgegengesetzter Stromrichtungen nicht auskommen kann.

---

4. Kapitel.

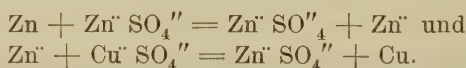
Die Reduktions- und Oxydationsketten.

§ 1. Die chemischen Vorgänge in den Daniellschen Ketten.

Nach den Erörterungen des vorigen Kapitels könnte man meinen, daß die Entstehung des galvanischen Stromes der Daniellschen Ketten rein physikalischen Kräften zuzuschreiben wäre. Indessen hat jedes Metall, wie im 5. Kapitel näher ausgeführt werden wird, eine besondere, von seiner substantiellen Natur abhängige Lösungstension, die zur chemischen Affinität des Metalles in innigster Beziehung stehen muß. Die Quelle der elektrischen Energie, die den Volta-

schen Ketten entnommen wird, ist in letzter Linie die chemische Energie. *Diese* erfährt in den hierzu geeigneten Apparaten, den Voltaschen Ketten, die Überführung in elektrische Energie. Da es aber dabei wesentlich auf eine *Lösung* des Anodenmetalles, welche die Verdrängung von Kationen aus dem die Kathode umgebenden Elektrolyten zur Folge hat, also der Hauptsache nach auf *eine Expansion* jenes Metalles ankommt, so entspricht eben die Art, wie sich die chemische Affinität bei jener Energieverwandlung äußert, der Wirkungsweise einer *Druckkraft*.

In den Daniellschen Ketten gehen nun auch tatsächlich chemische Prozesse vor sich. In der Kette $Zn/ZnSO_4/CuSO_4/Cu$ wird das Zink in Zinksulfat verwandelt, und aus dem Kupfersulfat wird Kupfer gefällt. Die materiellen Umsetzungen kommen somit darauf hinaus, daß das Zink aus dem Kupfersulfat das Kupfer ausscheidet und in äquivalenter Menge selbst in Lösung geht. Während bei diesem Prozeß, wenn er sich nach Einsenkung eines Zinkstabes in eine Kupfersulfatlösung direkt abspielt, die chemische Energie in Wärme übergeführt wird (S. 84), geht sie in der Voltaschen Kette in elektrische Energie über. Nur ist hier der Vorgang ein indirekter, insofern er an den beiden Elektroden unter Aufnahme und Abgabe elektrischer Ladungen in zwei Phasen verläuft, nämlich



$$Zn + Zn^{\cdot\cdot}\,SO_4'' = Zn^{\cdot\cdot}\,SO''_4 + Zn^{\cdot\cdot} \text{ und}$$
$$Zn^{\cdot\cdot} + Cu^{\cdot\cdot}\,SO_4'' = Zn^{\cdot\cdot}\,SO_4'' + Cu.$$

Der Prozeß an der Anode besteht in einer Oxydation des Zinks durch das Anion SO_4''. Das Zink selbst wirkt somit als Reduktionsmittel. Reduziert wird der Elektrolyt der Kathode, denn es wird hier Kupfer niedergeschlagen. Er wirkt daher, indem er das Anion SO_4'' disponibel macht, als Oxydationsmittel. Die Kupferkathode bleibt chemisch unverändert. Aber diese Vorgänge der Oxydation und Reduktion erfolgen *nicht gleichzeitig*, wie in dem Prozeß:



$$Zn + Cu^{\cdot\cdot}\,SO_4'' = Zn^{\cdot\cdot}\,SO_4'' + Cu,$$

sondern nach einander und an verschiedenen Orten.

§ 2. Die Reduktions- und Oxydationsketten.

Ostwald hat zuerst darauf hingewiesen, daß überhaupt bei jedem zwischen einem elektrolytischen Reduktions- und Oxydationsmittel stattfindenden chemischen Prozeß Änderungen von Ionenladungen eintreten, und zwar infolge einer verschiedenen Tendenz der Ionen, noch mehr Elektrizitätsmengen aufzunehmen oder solche abzugeben. Er hat ferner gezeigt, daß man einen derartigen Prozeß elektromotorisch wirken lassen kann, wenn die Elektrolyte in besondere, durch einen indifferenten Elektrolyten zu verbindende Gefäße gebracht werden, und wenn in ihnen Elektroden vorhanden sind, an denen jene Ladungsänderungen erfolgen können. Als Elektroden dienen hier Platin oder Kohle, weil sie nur die metallische Leitung der Elektrizitäten zu vermitteln haben, selbst aber mit den Elektrolyten keinerlei Reaktionen eingehen. Immer wird diejenige Elektrode Anode, an welcher sich das Reduktionsmittel befindet, die andere wird Kathode. An der Anode müssen sich Anionen entladen, oder es müssen neutrale Atome zu Kationen geladen werden, oder auch die positiven Ladungen vorhandener Kationen müssen vermehrt werden, wie ja stets bei der Oxydation eines Metallsalzes die Valenz des Metallatoms erhöht wird. An der Kathode aber müssen Kationen sich entladen, oder neutrale Atome müssen zu Anionen geladen werden.

Derartige Ketten zeigen also eine große Mannigfaltigkeit. Man bezeichnet sie als Reduktions- und Oxydationsketten. Da in ihnen die Verwandelbarkeit der chemischen Energie in elektrische noch deutlicher, als in den Daniellschen Ketten (im engeren Sinne), zutage tritt, so mögen hier einige derselben vorgeführt werden. Sie lassen sich sämtlich mittels des Apparates Fig. 42, dessen Konstruktion bereits S. 152 näher auseinandergesetzt ist, erläutern.

1. In Z_1 gieße man bis nahe an den Rand eine schwach angesäuerte Lösung von Zinnchlorür (112 : 1000) als Reduktionsmittel (besser noch wirkt eine alkalische Zinnchlorürlösung), in Z_2 eine angesäuerte Normal-Kochsalzlösung (58,5 : 1000) und bringe beide Flüssigkeiten mittels des Hebers H, der

auch mit der Kochsalzlösung zu füllen ist, in Verbindung. Die Nadel des Galvanoskops ist noch in Ruhe, schlägt aber, sobald man mittels einer Pipette einige Tropfen Chlorwasser (oder besser Bromwasser) auf die Platinplatte der Elektrode *K* fließen läßt, kräftig in dem Sinne aus, daß der Strom von *K* durch den äußeren Schließungskreis nach *A* geht. Das $SnCl_2$ hat nämlich die Tendenz, in die höhere Chlorierungsstufe $SnCl_4$ überzugehen. Dazu aber sind einerseits zwei Chlorionen erforderlich, andrerseits sind zwei positive Ladungen nötig, welche aus dem zweiwertigen $Sn^{\cdot\cdot}$ das vierwertige $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ machen. Die Elektrode *A* wird daher negativ geladen. In Z_2 werden aus je einer der hinzugefügten Chlormolekeln zwei Chlorionen gebildet, wodurch die Elektrode *K* positiv geladen wird. Die Chlorionen wandern von Z_2 nach Z_1. Der Vorgang wiederholt sich so lange, als noch Chlormolekeln an *K* vorhanden sind. Er läßt sich durch die Gleichung

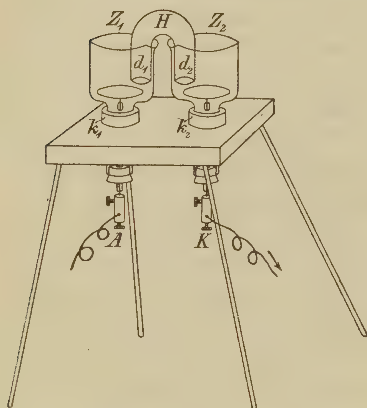
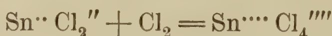


Fig. 42.



$$Sn^{\cdot\cdot}\,Cl_2'' + Cl_2 = Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}\,Cl_4''''$$

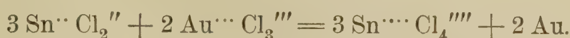
ausdrücken, aus welcher sich ergibt, daß das Reduktionsmittel zwei positive, und das Oxydationsmittel zwei negative Ladungen erhält. Die Elektrode des ersteren muß also Anode, die des letzteren Kathode werden, und der Strom muß von der Elektrode des Oxydationsmittels durch den Schließungsbogen nach derjenigen des Reduktionsmittels fließen. Die beschriebene Kette hat nach Bancroft[1]) die elektromotorische Kraft von 1,171 Volt.

Ähnlich wie Chlorwasser wirken auch die Lösungen von

---

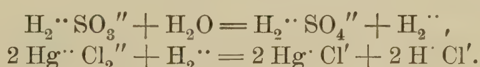
[1]) Ztschr. für physik. Chemie, 387, 1892.

Gold- und Quecksilberchlorid. Sie stellen dem Zinnchlorür direkt Chlorionen zur Verfügung, während sich ihre Metallionen an der Kathode zu entladen streben. Das Gold bildet auf der letzteren einen glänzenden Fleck:



$$3\,Sn^{\cdot\cdot}\,Cl_2'' + 2\,Au^{\cdot\cdot\cdot}\,Cl_3''' = 3\,Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}\,Cl_4'''' + 2\,Au.$$

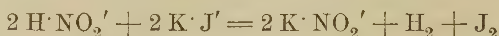
Auch kann man in diesen Fällen als Reduktionsmittel statt der Zinnchlorürlösung eine Schwefeldioxydlösung, und als indifferenten Elektrolyten verdünnte Schwefelsäure verwenden. Das Schwefeldioxyd oxydiert sich auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers, dessen beide Wasserstoffatome ionisiert werden, um für die aus Z_2 ankommenden, disponiblen Chlorionen die Rolle der Kationen zu spielen. Die Platte A wird hierdurch wiederum negativ geladen. Bringt man nun Quecksilberchlorid an die Platte K, so werden aus den zweiwertigen Merkuriionen die einwertigen Merkuroionen, indem sie eine positive Ladung verlieren. Man beobachtet auch sehr bald einen an der Platte K sich ansammelnden weißen Niederschlag von Quecksilberchlorür, der bekanntlich die erste Phase der Reduktion des Quecksilberchlorids darstellt. Derselbe kann nicht durch etwa von Z_1 nach Z_2 diffundiertes Schwefeldioxyd entstanden sein, da Quecksilberchlorid nur durch konzentriertes Schwefeldioxyd, und zwar erst in der Hitze, reduziert wird. Die Prozesse sind also:



$$H_2^{\cdot\cdot}\,SO_3'' + H_2O = H_2^{\cdot\cdot}\,SO_4'' + H_2^{\cdot\cdot},$$
$$2\,Hg^{\cdot\cdot}\,Cl_2'' + H_2^{\cdot\cdot} = 2\,Hg^{\cdot}\,Cl' + 2\,H^{\cdot}\,Cl'.$$

II. Sehr lehrreich sind die folgenden Versuche, bei welchen sich an der nämlichen Elektrode das eine Mal Jodionen entladen, das andere Mal letztere neubilden. Es muß demnach ein Wechsel der Stromrichtung eintreten. Man fülle beide Zellen Z_1 und Z_2 (Fig. 42) sowie den Heber H mit verdünnter Natriumchloridlösung (die gesättigte Lösung ist mit dem vierfachen Volumen Wasser zu versetzen). Alsdann bringe man auf die Platinscheibe A einen Jodkaliumkrystall und berühre die Platinscheibe K mit einem Glasstab, der zuvor in rauchende Salpetersäure getaucht war. Sofort schlägt die Nadel des kleinen Galvanoskops bis zum Teil-

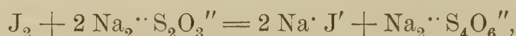
strich 15 in dem Sinne aus, daß *A* Anode und *K* Kathode ist. Nach der Gleichung:



$$2\,H^{\cdot}NO_2' + 2\,K^{\cdot}J' = 2\,K^{\cdot}NO_2' + H_2 + J_2$$

geben die Jodionen ihre Ladungen an *A* ab. *A* bedeckt sich mit einer braunen Schicht neutralen Jods. Die Kaliumionen nötigen die Wasserstoffionen der salpetrigen Säure, sich an der Elektrode *K* zu entionisieren, weshalb sich hier Wasserstoffbläschen entwickeln. Das Jodkalium fungiert also als Reduktionsmittel, die salpetrige Säure als Oxydationsmittel.

Legt man nunmehr auf die Platte *K* einige Krystalle von Natriumhyposulfit, so geht die Nadel des Galvanoskops zurück und bewegt sich bis auf den Teilstrich 5 nach der entgegengesetzten Seite, denn der Reaktionsgleichung gemäß



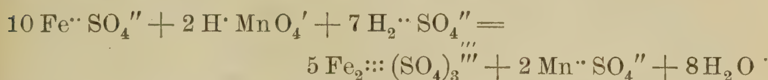
$$J_2 + 2\,Na_2^{\cdot\cdot}S_2O_3'' = 2\,Na^{\cdot}J' + Na_2^{\cdot\cdot}S_4O_6'',$$

in welcher das Jod das Oxydationsmittel ist, muß dasselbe in Jodionen übergehen. Die Elektrode *A* wird also jetzt positiv geladen. Infolge der Entstehung dieser Anionen in der Zelle Z_1 wandern die Chlorionen des Natriumchlorids nach der Zelle Z_2. Je zwei derselben zwingen je zwei Thiosulfationen S_2O_3'', zwei negative Ladungen an *K* abzugeben und sich in ebenfalls zweiwertige Tetrathionationen S_4O_6'' zu verwandeln. Die Elektrode *K* wird somit negativ geladen.

Die treibende Kraft ist in beiden Versuchen die chemische Affinität, welche die auf der linken Seite obiger Gleichungen stehenden Faktoren in die rechts stehenden Produkte überzuführen bestrebt ist. Offenbar spielt hierbei der Grad, mit welchem die verschiedenartigen Anionen ihre Ladungen festzuhalten vermögen, eine Rolle.

III. Komplizierter ist die Kette, welche man erhält, wenn man die Zelle Z_1 mit einer Lösung von Eisenvitriol (167 g Vitriol + 1000 g Wasser + 10 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure), die Zelle Z_2 und den Heber *H* mit einer äquimolekularen Lösung von Kaliumsulfat (87 g Sulfat + 1000 g Wasser + 10 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure) füllt und das Platinblech der Elektrode *K* mit einem mittels Siegellack an einen Glasstab befestigten Krystall von Kaliumpermanganat

berührt. Im Moment der Berührung schlägt die Nadel kräftig aus. Die elektromotorische Kraft ist nach BANCROFT 0,968 Volt. Der Vorgang wird durch die Gleichung



$$10\,Fe^{\cdot\cdot}\,SO_4'' + 2\,H^{\cdot}\,MnO_4' + 7\,H_2^{\cdot\cdot}\,SO_4'' = 5\,Fe_2^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}\,(SO_4)_3'''''' + 2\,Mn^{\cdot\cdot}\,SO_4'' + 8\,H_2O$$

erklärt. Die O_8 der beiden $H\,Mn\,O_4$ geben mit dem H_2 der letzteren und den $7\,H_2$ der $7\,H_2\,SO_4$ acht Molekeln Wasser. Hierbei werden 16 positive Ladungen disponibel. Davon werden 10 durch den Schließungsdraht an die 10 $Fe^{\cdot\cdot}$ befördert, die in Ferriionen $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ übergehen, und die andern 6 werden von den $2\,Mn\,O_4'$ verbraucht, aus denen unter Neutralisation je zweier positiver und negativer Ladungen zwei $Mn^{\cdot\cdot}$ entstehen.

IV. Um die nach der Gleichung



$$Na^{\cdot}\,Cl' + Ag^{\cdot}\,NO_3' = Ag\,Cl + Na^{\cdot}\,NO_3'$$

stattfindende Fällung des Silberchlorids elektromotorisch wirksam zu machen, lege man auf die Platinbleche der Elektroden *A* und *K* polierte Silberbleche (Silbermünzen), fülle die Zelle Z_1 mit einer Kochsalzlösung und die Zelle Z_2 nebst dem Heber *H* mit einer äquimolekularen Natriumnitratlösung. Die Kette läßt in diesem Zustand am Galvanoskop noch keinen Strom erkennen. Aber die Nadel schlägt sofort aus, wenn man auf das Silberblech der Elektrode *K* einen Silbernitratkrystall bringt. Der Vorgang besteht darin, daß vom Silberblech der Zelle Z_1 Silberionen in Lösung gehen, und auf dem Silberblech in Z_2 sich Krystalle von metallischem Silber ausscheiden. Da nun in der Kochsalzlösung nur eine geringe Zahl von Silberionen existieren kann, so wird das Silberblech in Z_1 sehr bald mit einer Schicht von Chlorsilber bedeckt, das sich am Licht schwärzt. Jene Kette schließt sich somit den Reduktions- und Oxydationsketten an, läßt sich aber auch als eine Konzentrationskette ansehen, da die Silberionen in Z_1 und Z_2 in sehr abweichender Konzentration vorhanden sind.

§ 3. Die Gasketten.

Den Reduktions- und Oxydationsketten reiht OSTWALD auch die Gasketten, über deren Theorie viel gestritten ist, an

und gibt auf diese Weise eine sehr einfache Erklärung über die Entstehung des Stromes derselben.

Am kräftigsten wirkt die Wasserstoff-Chlorkette. Die etwa 200 cm^3 große Zelle Z (Fig. 43) ist mit den drei Tuben t_1, t_2 und t_3 versehen. Der mittlere Tubus muß eng sein, damit die Entfernung der beiden seitlichen gering ist. t_1 und t_2 enthalten die 20 cm langen und 1 cm weiten Röhren R_1 und R_2. An den oberen Enden derselben sind die Ableitungsdrähte der platinierten Platinblechstreifen A und K eingeschmolzen. Der ganze Apparat wird mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt. Dann entwickelt man im Rohr R_1 bis a Wasserstoff, indem man A kathodisch und ein durch t_3 gestecktes Platinblech anodisch mit einer Stromquelle verbindet. In das Rohr R_2 führt man bis b Chlor ein. Bringt man dann von K nach A den Schließungsbogen an, so erhält man einen kräftigen Strom von 1,31 Volt. Ein einziges solches Gaselement genügt, um einen empfindlichen Wecker in Tätigkeit zu setzen.

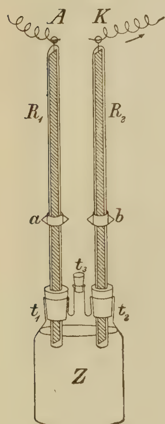


Fig. 43.

Nach OSTWALD sind nur solche Elektroden für Gasketten geeignet, welche Gase zu adsorbieren vermögen. Denn nur im adsorbierten Zustand ist ein Gas, insbesondere der Wasserstoff, imstande, seine elektrolytische Lösungstension zu äußern. In der Wasserstoff-Chlorkette entsteht nun der Strom gerade so, wie in der oben angeführten Zinnchlorür-Chlorkette. In R_2 macht sich die hohe Tendenz des Chlors ($Cl_2 = 2\,Cl' + 80200$ cal.) geltend, Ionen zu bilden, wobei K positiv geladen wird. Dieselben ziehen von R_1 Wasserstoffionen an, so daß hier der adsorbierte Wasserstoff genötigt ist, neue Ionen zu bilden. Die Elektrode A nimmt folglich eine negative Ladung an. Während der Strom die Kette passiert, verschwinden gleiche Volumina Wasserstoff und Chlor, wie es das FARADAYsche Gesetz verlangt. Bei Kurzschluß steigt die Flüssigkeit in den Röhren R_1 und R_2 in einer Stunde um je 3 cm empor.

Um den Apparat Fig. 43 zur Wasserstoff-Sauerstoffkette zu verwenden, füllt man ihn mit verdünnter Schwefelsäure

und läßt in R_1 Wasserstoff, in R_2 Sauerstoff aufsteigen. Die Gase kann man auch elektrolytisch entstehen lassen. Diese Kette hat die elektromotorische Kraft von 1,08 Volt. Der Strom in derselben wird, wie aus GLASERS[1]) Untersuchungen zu schließen ist, erzeugt, indem einerseits der Sauerstoff der Röhre R_2 in die Ionen O'' übergeht, die sich dann mit je zwei Wasserstoffionen der Schwefelsäure zu Wasser neutralisieren, andrerseits das disponible Anion SO_4'' je zwei Atome des adsorbierten Wasserstoffs in der Röhre R_1 veranlaßt, als Ionen in die Lösung überzutreten. Die Elektroden K und A werden somit positiv bezw. negativ geladen. In dem Maße, als sich die Gase als Ionen von den Elektroden entfernen, werden von den Gasvorräten neue Gasmengen adsorbiert, und so kommt es, daß die Gasvolumina des Sauerstoffs und Wasserstoffs im Verhältnis von 1 : 2 abnehmen.

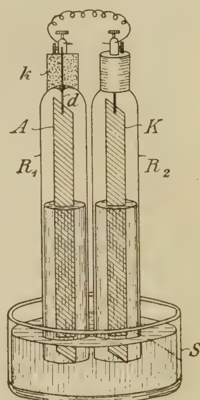


Fig. 44.

Diese Theorie der Wasserstoff-Sauerstoffkette wird mittels folgender Vorkehrung bestätigt. Die 25 cm langen und 3 cm weiten Röhren R_1 und R_2 (Fig. 44) schließen die ebenso großen, gut platinierten Platinbleche A und K ein, an welche je ein 0,8 mm dicker Platindraht d angeschweißt ist. Letzterer ist in dem oberen Ende der Röhre eingeschmolzen. Zum Schutz des Schmelzglases wird er durch einen aufzukittenden Kork gesteckt, aus welchem er so weit herausragt, daß eine Klemmschraube angebracht werden kann. Die Röhren R_1 und R_2 fülle man mit Kaliumsulfatlösung (1 : 30), welche mit blauer Lackmuslösung bezw. Phenolphtaleïnlösung versetzt ist, und befestige sie in umgekehrter Stellung dicht nebeneinander in der gesättigte Kaliumsulfatlösung enthaltenden Schale S in der Weise, daß die Bleche parallel stehen. Nachdem man gereinigten Wasserstoff bezw. Sauerstoff zur Hälfte eingeleitet hat, verbinde man die Klemmschrauben durch einen kurzen Draht. Die Elektrode A umgibt sich bald auf beiden Flächen

---

[1]) Ztschr. für Elektrochemie 4, 355. 1898.

mit einem roten Saum. Nach einer Stunde wird die ganze Lösung rot, falls man die Röhre R_1 etwas schüttelt. In der Röhre R_2 beobachtet man nach dieser Zeit unterhalb des Flüssigkeitsniveaus eine 5 cm breite rote Zone. Folglich ist an K freie Base, an A freie Säure entstanden. In R_2 müssen sich also Sauerstoffionen bilden, welche mit je zwei Kaliumionen Kaliumoxyd ergeben. Letzteres geht sogleich unter dem Einfluß einer Wassermolekel in $K^{\cdot}(OH)'$ über, wobei sich die beiden negativen Ladungen des Sauerstoffions auf je zwei $(OH)'$ verteilen ($K_2^{\cdot\cdot}O'' + H_2O = 2K^{\cdot}(OH)'$. Infolge des Überschusses an Anionen wandern die SO_4'' von R_2 nach R_1, wo sie den Wasserstoff zur Ionisierung veranlassen, so daß hier freie Säure auftritt.

Vermag der Strom der Wasserstoff-Sauerstoffkette (Fig. 43) den zum Versuch benutzten Wecker (ein solcher ist als Stromindikator in einem größeren Auditorium einem Galvanoskop vorzuziehen) noch nicht in Tätigkeit zu setzen, so schalte man ein Relais nebst zwei Trokenelementen ein, oder man halte beim elektrolytischen Laden der Zelle den Tubus t_3 fest verschlossen. Im letzteren Falle befinden sich die Gase im komprimierten Zustand und verleihen der Zelle eine höhere elektromotorische Kraft. Auf dieser Erscheinung beruht das Prinzip der Gasakkumulatoren, die aber eine praktische Bedeutung noch nicht erlangt haben. Nach den Versuchen von Cailletet und Colardeau[1]) besaß eine derartige Zelle, wenn die Gase mit einem Druck von 580 Atm. komprimiert, und die Elektroden mit 1 kg Platinschwamm behaftet waren, einen Wirkungsgrad von 95 bis 98 %, da der Entladungsstrom 56 Amp.-St. ergab. Betrug der Druck 600 Atm., und diente Palladiumschwamm als Adsorptionsmittel, so belief sich die Ausbeute für je 1 kg des letzteren sogar auf 176 Amp.-St.

Kräftigere Wirkungen, als mit einer einzelnen Gaszelle von der Form Fig. 43, erzielt man mittels der folgenden Batterie (Fig. 45). An der Längsseite l eines rechteckigen Brettes A bringe man in einem Abstand von 15 mm fünf, an der anderen l' vier mit jenen abwechselnde enge Durchbohrungen an, stecke durch dieselben die Platindrähte, die

---

[1]) Comp. rend. **119**, 830—834. 1895.

an dünne, 43 × 47 mm große, platinierte Platinbleche angenietet sind, und lege die Drahtenden fest um die beiden dicken Kupferstäbe *ab* und *cd*, welche mittels Drahtösen in rinnenartigen Vertiefungen des Brettes befestigt sind. Damit sich die parallel gerichteten Bleche nicht verschieben, wird zwischen dieselben auf der Unterseite des Brettes Paraffin gegossen. Die ganze Vorrichtung wird in ein trogförmiges, mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 12) gefülltes Glasgefäß eingesenkt. Wie aus der Figur zu ersehen ist, wird das Ende *a* desjenigen Kupferstabes, an welchem die vier Platinbleche hängen, mittels des Umschalters *U* (Stöpsel in *e*) mit dem positiven Pol einer aus zwei Akkumulatoren bestehenden Batterie *B*, das Ende *c* des mit den fünf Platinblechen befestigten Kupferstabes direkt mit dem negativen Pol der Batterie verbunden.

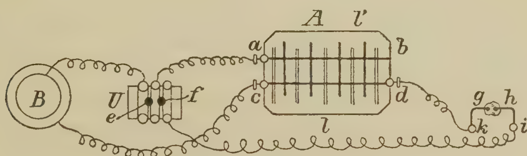


Fig. 45.

bunden. Der ladende Strom bewirkt in der Gasbatterie eine deutliche Gasentwicklung. Nach 5 Minuten der Ladung zeigt der Strom der Gasbatterie anfangs eine Spannung von 1,5 Volt, die bei Einschaltung eines Widerstandes von 1127 Ohm nach 50 Minuten noch 0,7 Volt beträgt. Es spricht dies für eine verhältnismäßig große Kapazität des Apparates, welche durch die von den Platinblechen okkludierten größeren Gasmengen bedingt ist. Der Entladungsstrom ist stark genug, einen dünnen, 10 mm langen Platindraht durchzuschmelzen. Die thermische Wirkung des Stromes läßt sich noch besser dadurch veranschaulichen, daß man auf einem Brettchen zwei isolierte Kupferdrähte in einer Entfernung von 10 mm vertikal befestigt, die oberen Enden derselben *g* und *h* durch ein Stück dünnen Platindrahtes verbindet, denselben mit Kollodiumwolle umwickelt und die unteren Enden *i* und *k* an *d* und *U* anschließt. Steckt man nach 1 bis 2 Minuten langer Ladung der Gasbatterie den Stöpsel in *f* ein, so wird die Kollodiumwolle sofort entzündet.

J. Thomsen[1]) hatte im Jahre 1865 eine Gasbatterie von 50 Zellen aus je zwei Platinplatten konstruiert. Mittels eines auf einem kreisförmigen Schaltbrett in der Minute 20 bis 25 mal rotierenden Radius wurde je eine dieser Zellen momentan durch den Strom eines Groveschen Elementes geladen, während immer die übrigen 49 hintereinandergeschalteten Zellen einen konstanten Entladungsstrom von $49 \times 1{,}08 = 53$ Volt ergaben. Es ist von historischem Interesse, daß dieser sinnreiche Apparat, der schon das Prinzip der heute gebräuchlichen Akkumulatoren zeigt, im Telegraphendienst zu Kopenhagen seinerzeit Verwendung gefunden hat.

§ 4. Gewinnung der elektrischen Energie direkt aus Kohle.

Es sei an dieser Stelle des von Ostwald[2]) angeregten Problems gedacht, die chemische Energie des Kohlenstoffs direkt in elektrische überzuführen. Es leuchtet ein, daß die Technik, würde sie diese ihr von der Wissenschaft gegebene Idee verwirklichen, einen Erfolg erringen würde, gegen welchen selbst die Erfindung der Dampfmaschine zurückstehen müßte. Denn einerseits ist gerade die elektrische Energie diejenige Energieform, welche sich am leichtesten und vollkommensten in die anderen Energieformen verwandeln läßt, andrerseits würden die enormen Energieverluste vermieden, welche die heutige Erzeugung von Elektrizität in den mittels Dampfkraft[3]) betriebenen Dynamomaschinen mit sich bringt. Das Prinzip des Ostwaldschen „Zukunftselementes“ ist durch die Theorie der Gaselemente bereits gegeben. Generatorgas, wie es durch „Vergasung“ der Kohle entsteht, würde man der Anode, Luft der Kathode zuzuführen haben. Durch Verbrennung des ersteren müßte dann Elektrizität gewonnen werden, so wie in den Gaselementen die chemische Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff die Ursache der Strombildung ist. Nur handelt es sich um den geeigneten Elektrolyten, der die Elektroden

---

[1]) Pogg. Ann. **124**, 498.

[2]) Elektrotechn. Ztschr. **15**, 329. 1894.

[3]) In den besseren Dampfmaschinen werden nur ca. 15% der chemischen Energie der Kohle ausgenutzt.

nicht angreifen und selbst nur eine vermittelnde Rolle spielen darf, ohne dabei verbraucht zu werden.

Aber soviel Mühe man sich allerorten gegeben hat, dieses Problem zu lösen, so ist man doch über die ersten Vorversuche noch nicht hinausgekommen.[1])

---

5. Kapitel.

Die Lösungstension der chemischen Elemente.

§ 1. Berechnung der Lösungstension der Metalle.

Wollte man die NERNSTsche Theorie der Strombildung, nach welcher die elektromotorische Kraft einer DANIELLschen Kette mit äquimolekularen Elektrolyten durch die Gleichung 8) (S. 162) bestimmt ist, durch den Versuch direkt prüfen, so müßte man die Werte P der Lösungstensionen der Metalle experimentell ermitteln. Nun macht es zwar keine große Mühe, die Metalle nach den Lösungstensionen in eine Reihe zu ordnen. Man hat nur nötig festzustellen, ob ein Metall das andere aus der Lösung eines seiner Salze zu fällen, also auf Grund einer höheren Lösungstension den Kationen des letzteren die elektrischen Ladungen zu entziehen vermag. Für die bekannteren Metalle würde sich somit die Reihenfolge: Zn, Cd, Fe, Pb, Cu, Hg, Ag ergeben. Aber es ist bisher noch nicht gelungen, die Werte P direkt zu messen.

Doch ist es möglich, die Potentialdifferenz $\mathfrak{p}$ zwischen einem Metall und der Lösung eines seiner Salze durch das Experiment zu bestimmen, und mit Hilfe der Gleichung

$$\mathfrak{p} = \frac{0{,}0002}{n} T \log \frac{P}{p}$$

die Größe P

$$P = p \,.\, 10^{\frac{n \,.\, \mathfrak{p}}{0{,}0002 \,.\, T}} \quad \ldots\ldots\ldots\ 9)$$

zu berechnen. Die Werte von p, n und T sind aber unmittelbar gegeben.

---

[1]) Einen Überblick über die betreffenden Arbeiten findet man in der Ztschr. für Elektrochemie 4, 129—136, 165—171. 1897.

§ 2. Experimentelle Ermittlung der Potentialdifferenz: Metall/Elektrolyt.

Den Weg hierzu zeigte OSTWALD, indem er auf das elektrokapillare Verhalten des Quecksilbers hinwies. Befindet sich dieses Metall in Berührung mit verdünnter Schwefelsäure, so bildet sich an der Grenzfläche zwischen beiden, wie in einem Kondensator, eine Doppelschicht beider Elektrizitäten aus, und zwar der positiven an der Quecksilberfläche, der negativen an der Säurefläche. Die Oberfläche des Quecksilbers wird infolge der gegenseitigen Abstoßung der Quecksilberteilchen gedehnt, so daß die Oberflächenspannung wächst. Umgekehrt muß also die positive Elektrizität am Quecksilber sich der Null nähern, wenn die Oberflächenspannung ein Minimum ist. Dies tritt aber ein, wenn das Quecksilber die Form sehr kleiner Tröpfchen annimmt. Das aus einer Kapillaren in einen Elektrolyten abtropfende Quecksilber hat also gegen diesen das Potential Null, und senkt man in den Elektrolyten ein Metall ein, welches man nebst jenem Quecksilber mit einem Elektrometer verbindet, so zeigt dieses lediglich den Potentialsprung zwischen dem Metall und dem Elektrolyten an.

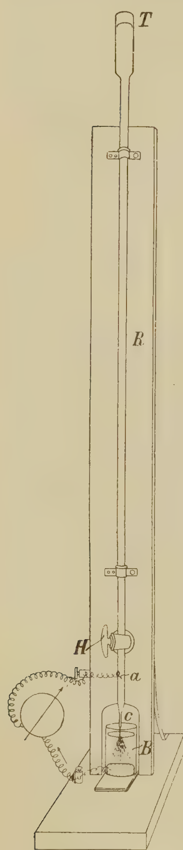


Fig. 46.

Für den Fall, daß dieses Metall das Quecksilber selbst ist, würde sich die von PASCHEN[1]) ausgebildete Methode der Messung der Potentialdifferenz: Quecksilber/Elektrolyt durch folgenden Versuch veranschaulichen lassen.

Das 8 mm weite und 1 m lange Glasrohr *R* (Fig. 46) wird mit Quecksilber gefüllt. Es ist mit dem Trichter *T*, dem Hahn *H*, dem eingeschmolzenen, an ein Galvanoskop anzuschließenden Platindraht *a* und der aus einem Thermometer-

[1]) Wied. Ann. **41**, 42. 1890.

rohr ausgezogenen, etwa $^1/_3$ mm weiten Kapillaren *c* versehen. Der Becher *B* enthält verdünnte Schwefelsäure (1 : 3), deren Niveau ungefähr 1 cm unter *c* liegt. Auf dem Boden des Bechers befindet sich Quecksilber, an welches mittels des eingeschmolzenen Platindrahtes *b* (der Buchstabe *b* fehlt in der Figur) der andere Leitungsdraht angelegt ist. Öffnet man nun den Hahn *H*, so verteilt sich der ausfließende Quecksilberstrahl erst 1 cm unterhalb der Spitze *c* in Tropfen, und man beobachtet, obwohl doch beide Elektroden aus demselben Metall bestehen, an dem Galvanoskop einen Strom, welcher vom Draht *b* ausgeht. Von dem abtropfenden Quecksilber löst sich nämlich während des Herabfallens ein kleiner Teil in der Säure auf. Mithin nimmt momentan die Masse des Tropfens ein negatives Potential an, das sich aber sogleich über den ganzen Elektrolyten und das in *B* befindliche Quecksilber ausdehnt, so daß das Potential des letzteren sich nicht von dem des Elektrolyten unterscheidet. Die Quecksilberionen aber werden unten im Quecksilber des Bechers *B* wieder entladen. Würde statt des Galvanoskops ein Elektrometer aufgestellt sein, so ließe sich die Potentialdifferenz $\underrightarrow{Hg/Hg_2SO_4}$[1]) direkt bestimmen. Sie beträgt bei 18° —0,99 Volt, falls die in freier Schwefelsäure herzustellende Merkurosulfatlösung normal ist.

Dieser Wert ist geringer, wenn die Zahl der Quecksilberionen abnimmt. Er reduziert sich für eine mit Merkurochlorid gesättigte Kaliumchloridlösung auf —0,56 Volt, da die letztere etwa nur 10^{-5}–normal ist. Auf Grund dieser Größe hat Ostwald[2]) die Normal-Kalomelelektrode konstruiert, die weit leichter zu handhaben ist, als die Paschensche Strahlelektrode. Die Flasche *F* (Fig. 47) enthält Quecksilber und eine mit Kalomel versetzte Normal-Kaliumchloridlösung. Der Pfropfen *P* trägt das gerade Glasrohr r_1, an dessen unterem

---

[1]) Der Pfeil zeigt die Richtung an, in welcher die Potentialdifferenz zu rechnen ist. Im obigen Fall würde also der Elektrolyt Hg_2SO_4 um 0,99 Volt negativ gegen Quecksilber, also umgekehrt das Quecksilber um diesen Betrag positiv gegen den Elektrolyten sein. Da jene Potentialdifferenz mit dem negativen Zeichen versehen ist, so bedeutet dies, daß der positive elektrische Strom in der dem Pfeil entgegengesetzten Richtung, mithin vom Elektrolyten nach dem Quecksilber verläuft.

[2]) W. Ostwald. Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen 1893.

Ende ein eingeschmolzener Platindraht den Anschluß des Quecksilbers an die Meßvorrichtung herstellt, und das rechtwinklig gebogene Rohr r_2, welches mittels des Gummischlauches s und des Rohres r_3 mit dem das fragliche Metall M enthaltenden Elektrolyten MS in Verbindung zu setzen ist. Das Ganze repräsentiert also ein galvanisches Element. Man ermittelt die elektromotorische Kraft π desselben am besten nach der Kompensationsmethode (siehe S. 156) mit Hilfe eines Normalelementes. Der Unterschied

$$\pi - 0{,}56$$

ergibt dann die Potentialdifferenz M/MS. Für $\underrightarrow{\mathrm{Zn/nZnSO_4}}$ wurde der Wert

$$1{,}10 - 0{,}56 = +0{,}54 \text{ Volt}$$

gefunden.

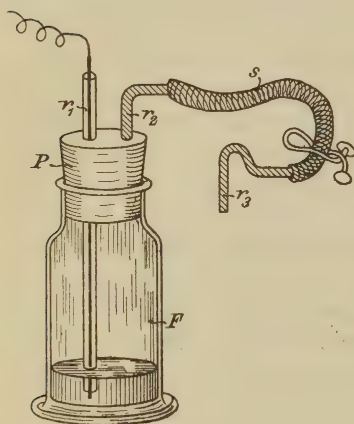


Fig. 47.

Fast dieselbe Zahl wird aus der von Wright und Thompson bei 18° gemessenen elektromotorischen Kraft 1,514 Volt der Kette $\mathrm{Zn}/\underset{\text{normal}}{\mathrm{ZnSO_4}}/\underset{\text{normal}}{\mathrm{Hg_2SO_4}}/\mathrm{Hg}$ berechnet, nämlich

$$\underrightarrow{\mathrm{Zn/ZnSO_4}} = 1{,}514 - 0{,}99 = +0{,}524 \text{ Volt.}$$

Da die Normal-Zinksulfatlösung nur zu 80% dissoziiert ist, so ist dieser Wert von 0,524 Volt noch um

$$\tfrac{1}{2} \cdot 0{,}0002 \cdot 291 \log 100/80 = 0{,}003 \text{ Volt}$$

zu vermindern, so daß der korrigierte Wert $\mathfrak{p}$ für

$$\underrightarrow{\mathrm{Zn}/\underset{\text{normal}}{\mathrm{ZnSO_4}}} = +0{,}521 \text{ Volt}$$

ist. Paschen fand mittels der Strahlelektrode bei einer zweifach normalen Zinksulfatlösung die Zahl +0,5187, die für eine Normallösung auf +0,523 steigen, obigem Wert von +0,521 also sehr nahe kommen würde.

Ist aber der $\mathfrak{p}$-Wert für $\underrightarrow{\mathrm{Zn}/\underset{\text{normal}}{\mathrm{ZnSO_4}}}$ ein für allemal fest gelegt, so läßt sich die Potentialdifferenz der verschiedenen

Metalle *M* gegen die Normallösungen ihrer Salze (bei 18^0) auch in der Weise finden, daß man von der zu messenden elektromotorischen Kraft π der DANIELLschen Kette



$$Zn/ZnSO_4/MSO_4/M$$

die Zahl 0,521 subtrahiert und dem Restbetrag das umgekehrte Vorzeichen gibt.

In der folgenden Tabelle XX sind unter A die betreffenden, mit Normallösungen konstruierten DANIELLschen Ketten, unter B die elektromotorischen Kräfte derselben, welche von den unter C namhaft gemachten Autoren bei 18^0 gemessen sind, und unter D die berechneten und korrigierten Potentialdifferenzen $\mathfrak{p}$ der Metalle gegen die Normallösungen ihrer Salze verzeichnet.

Tab. XX.

A.	B.	C.	D.
$\overrightarrow{Zn/ZnSO_4/MgSO_4/Mg}$	— 0,725 Volt	Wright u. Thompson	$\overrightarrow{Mg/MgSO_4}$ = + 1,243 Volt
$Zn/ZnSO_4/CdSO_4/Cd$	+ 0,360 „	F. Braun	$Cd/CdSO_4$ = + 0,158 „
$Zn/ZnSO_4/FeSO_4/Fe$	+ 0,440 „	F. Braun	$Fe/FeSO_4$ = + 0,078 „
$Zn/ZnSO_4$/Pb acet/Pb	+ 0,607 „	Wright u. Thompson	Pb/Pb acet. = — 0,089 „
$Zn/ZnSO_4/CuSO_4/Cu$	+ 1,100 „	F. Braun	$Cu/CuSO_4$ = — 0,582 „
$Zn/ZnSO_4/Ag_2SO_4/Ag_2$	+ 1,539 „	Wright u. Thompson	Ag_2/Ag_2SO_4 = — 1,024 „

Die in der Kolumne D stehenden Zahlen sind für die Metalle charakteristische Größen, wofern nur die Temperatur von 18^0 und die Normalität der Lösungen ihrer Salze vorausgesetzt werden. Die Natur der Anionen ist im allgemeinen gleichgiltig. Sie kommt wesentlich dann erst in Betracht, wenn sie die Löslichkeit der Salze stark vermindert. Zwar dürften jene Werte noch mit Fehlern von einigen Hundertsteln Volt behaftet sein, weil sie sämtlich auf einer einzigen Messung, nämlich der der Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und Merkurosulfat, beruhen. Aber es ist nur

eine Frage der Zeit, daß Meßmethoden ausfindig gemacht werden, welche zu noch genaueren Bestimmungen der $\mathfrak{p}$-Werte führen. Das Vorzeichen dieser Werte wird gemäß der Gleichung für $\mathfrak{p}$ durch das Verhältnis der Werte von P und p bedingt, ist also, da für Normallösungen $p = 22,3$ Atm. zu setzen ist, nur von P abhängig.

Sollen die $\mathfrak{p}$-Werte der Tabelle XX richtig sein, so muß die experimentell ermittelte elektromotorische Kraft π einer Kette, welche aus irgend zwei Metallen jener Reihe und ihren äquimolekularen Salzlösungen kombiniert ist, gleich sein der Differenz der für diese Metalle berechneten $\mathfrak{p}$-Werte. Die Erfahrung bestätigt diesen Schluß. So fand STREINITZ für die Kette $Cd/CdSO_4/CuSO_4/Cu$

$$\pi = 0,743 \text{ Volt},$$

und die Rechnung ergibt

$$+ 0,158 + 0,582 = 0,740 \text{ Volt}.$$

An der Kette $Mg/MgSO_4/Ag_2SO_4/Ag_2$ beobachtete man

$$\pi = 2,212 \text{ Volt},$$

während sich

$$\pi = + 1,243 + 1,012 = 2,255 \text{ Volt}$$

berechnet.

Auch durch den Versuch kann mittels des kleinen Galvanoskops der Unterschied der elektromotorischen Kräfte dieser beiden Ketten leicht demonstriert werden, wenn man letztere so konstruiert, daß die Dimensionen der entsprechenden Metallelektroden gleich, und die Konzentrationen der Elektrolyte äquimolekular sind. In kleine Tonzellen (7×2 cm) stecke man die Anoden, nämlich 9 mm dicke, gegossene Stäbe von Kadmium bezw. Magnesium. Als Kathoden dienen zylindrisch gebogene Bleche aus Kupfer bezw. Silber, welche 6 cm hoch und 8 cm breit sind. Die Elektrolyte enthalten auf 1 Liter Wasser 10 g kristallisiertes Kadmiumsulfat und 9,3 g Kupfervitriol, bezw. 9,3 g Bittersalz und 11,5 g Silbersulfat. Dem Galvanoskop werden 500 Ohm vorgelegt. Die Kadmium-Kupferkette ergibt

dann den Ausschlag 7, die Magnesium-Silberkette den Ausschlag 15.

Durch jene Übereinstimmungen wird die NERNSTsche Theorie, nach welcher die elektromotorische Kraft einer Kette ihren Sitz wesentlich an den Stellen hat, wo die Metalle mit ihren Elektrolyten aneinander grenzen, bestätigt.

§ 3. Die Werte der Lösungstensionen der Metalle.

Indem man die empirisch bestimmten $\mathfrak{p}$-Werte in die Gleichung 9) (S. 179) einsetzt, ergeben sich die in der Tabelle XXI verzeichneten Zahlen der Lösungstensionen der Metalle.

Tab. XXI.

1	2	3	4
Metall	Valenz	Lösungstension P in Atmosphären bei 18°	Gewicht der Metalle in 1 Liter Sulfatlösung in Grammen
Mg	2	$0{,}115 \cdot 10^{44}$	$1{,}238 \cdot 10^{43}$
Zn	2	$1{,}786 \cdot 10^{19}$	$0{,}520 \cdot 10^{20}$
Cd	2	$0{,}599 \cdot 10^{7}$	$3{,}166 \cdot 10^{7}$
Fe	2	$1{,}068 \cdot 10^{4}$	$2{,}676 \cdot 10^{4}$
Pb	2	$1{,}950 \cdot 10^{-2}$	$1{,}805 \cdot 10^{-1}$
Cu	2	$2{,}228 \cdot 10^{-19}$	$0{,}313 \cdot 10^{-20}$
2 Hg	1	$0{,}223 \cdot 10^{-32}$	$0{,}400 \cdot 10^{-31}$
2 Ag	1	$0{,}223 \cdot 10^{-33}$	$0{,}216 \cdot 10^{-33}$

Die Lösungstensionen der Metalle zeigen somit, abgesehen vom Blei, teils sehr hohe, teils sehr niedrige, auf den ersten Blick schwer verständliche Werte. Vergegenwärtigt man sich aber, daß man im Sinne der NERNSTschen Theorie unter der Lösungstension eines Metalles das Bestreben desselben versteht, den osmotischen Gegendruck der in der Lösung bereits vorhandenen Kationen zu überwinden, um seine Atome selbst zu ionisieren, so müssen die Zahlen der Kolumne 3 diejenigen osmotischen Drucke bedeuten, welche die Kationen des Elek-

trolyten eben aufweisen müßten, damit die Ionisierung unmöglich wäre, und der Wert $\mathfrak{p}$ gleich Null würde. Dies wäre der Fall, wenn in einem Liter der Sulfatlösung die mittels der Formel $pV = RT$ berechneten, in Grammen ausgedrückten Mengen der Metalle (Kolumne 4) enthalten wären. Diese Mengen sind aber außer beim Blei ebenfalls entweder sehr hoch oder sehr niedrig, so daß sie die in einem Liter der Normalsulfatlösungen vorhandenen g-Atommengen der Metalle (für Hg und Ag die doppelten Atommengen) entweder bedeutend übertreffen oder hinter ihnen bedeutend zurückbleiben.

Man kann die Lösungstensionen der Metalle auch der Verdampfungstension einer Flüssigkeit analog setzen. Wie die Verdampfung der letzteren so weit fortschreitet, bis der entwickelte Dampf den der Verdampfungstension gleichen Maximaldruck angenommen hat, ebenso sucht sich beim Eintauchen eines Metalles in die Lösung seines Salzes das Ionisierungsbestreben so lange geltend zu machen, bis der osmotische Druck der sich ansammelnden Kationen dem Wert P gleich ist. Die Metalle mit großen Lösungstensionen würden also den äußerst leicht flüchtigen, die mit niedrigen Lösungstensionen den schwer flüchtigen Flüssigkeiten entsprechen.

Die Zahlen der Tabelle XXI lehren, daß die $\mathfrak{p}$-Werte für die Metalle Mg, Zn, Cd, Fe stets positiv, und die der Metalle Cu, Hg, Ag stets negativ sein müssen, selbst wenn die Konzentrationen der Elektrolyte innerhalb der tatsächlich möglichen Grenzen schwanken. Man begreift, daß der Elektrolyt, in welchen Zink eingetaucht wird, ein positives, und das Metall selbst ein negatives Potential annimmt, weil sich die Tendenz des Zinks geltend macht, dem Elektrolyten positiv geladene Ionen zuzuführen. Beim Kupfer aber muß der umgekehrte Fall eintreten, denn der osmotische Druck der Kupferionen des Elektrolyten überwiegt die Lösungstension des Kupfers. Daher ist die Disposition gegeben, daß Kationen ihre positiven Ladungen an das Kupfer abgeben, und der Elektrolyt ein negatives Potential erhält. Wird nun die Kette $Zn/ZnSO_4/CuSO_4/Cu$ geschlossen, so tritt sowohl die Lösungstension des Zinks, als auch der osmotische Druck der Kupferionen dauernd in Wirksamkeit, und die Folge dieser Kraft-

äußerungen ist, daß der elektrische Strom im Schließungsbogen vom Kupfer zum Zink, also von der Kathode zur Anode geht.

§ 4. Die elektrische Spannungsreihe der Metalle.

Die vorstehenden Erörterungen legen es nahe, die nach den Werten P oder 𝔭 geordnete Reihe der Metalle als die wahre elektrische Spannungsreihe zu betrachten. Eine vollständigere Zusammenstellung gibt die Tabelle XXII, in welcher nach den Untersuchungen von Neumann[1]) in der 1. Kolumne das Metall, in der 2. der Elektrolyt und in der 3. die Potentialdifferenz beider bei gewöhnlicher Temperatur und Normalität der Lösungen verzeichnet sind.

Tab. XXII.

1	2	3	1	2	3
Metall	Elektrolyt	𝔭	Metall	Elektrolyt	𝔭
Mg	Sulfat	+ 1,239	Sb	Chlorid	— 0,376
Al	„	+ 1,040	Bi	„	— 0,490
Zn	„	+ 0,524	As	„	— 0,550
Cd	„	+ 0,162	Cu	Sulfat	— 0,580
Fe	„	+ 0,093	Hg	Merkurosulfat	— 0,980
Co	„	— 0,019	Ag	Nitrat	— 1,055
Ni	„	— 0,022	Pd	Chlorid	— 1,066
Pb	Nitrat	— 0,080	Pt	„	— 1,140
Sn	Stannichlorid	— 0,085	Au	„	— 1,356.

Je weiter zwei Metalle in der Reihe von einander entfernt sind, um so größer ist die elektromotorische Kraft der aus ihnen kombinierten Daniellschen Kette. Diese Tatsache läßt sich demonstrieren, wenn man die in der Tabelle XXIII bezeichneten fünf Daniellschen Elemente von gleichen Dimensionen (wie S. 184) mit Halbnormal-Nitratlösungen konstruiert

[1]) Ztschr. für physik. Chem. **14**, 229.

Tab. XXIII.

1	2
$Zn/Zn(NO_3)_2/Cd(NO_3)_2/Cd$	+ 3
„ $/Pb(NO_3)_2/Pb$	+ 4
„ $/Cu(NO_3)_2/Cu$	+ 8
„ $/Ag_2(NO_3)_2/Ag_2$	+ 10
„ $/Mg(NO_3)_2/Mg$	— 2,5

und sie mittels einer Kurbelschaltung (Fig. 48) der Reihe nach an das große Galvanoskop, dem etwa noch 20 Ohm vorzulegen sind, anschließt. Die Nadelausschläge in der Kolumne 2 beweisen die Zunahme der elektromotorischen

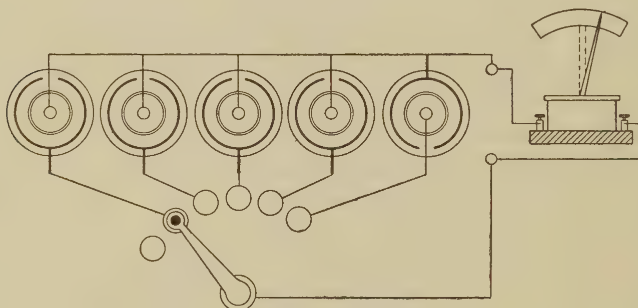


Fig. 48.

Kräfte. Das 5. Element bringt den Ausschlag nach der entgegengesetzten Seite hervor.

Schaltet man ferner zwei verschiedene DANIELLsche Ketten von der Beschaffenheit, daß die Kathode der einen und die Anode der andern aus demselben Metall bestehen, hintereinander, so läßt sich erwarten, daß die gesamte elektromotorische Kraft der Kombination gleich derjenigen der Kette ist, welche die Anode der einen als Anode und die Kathode der andern als Kathode enthält. Für die Kombination der Ketten $Zn/ZnSO_4/CdSO_4/Cd$ und $Cd/CdSO_4/CuSO_4/Cu$ berechnet sich

$$\pi = (0{,}521 - 0{,}158) + (0{,}158 + 0{,}582) = 1{,}103 \text{ Volt},$$

und tatsächlich ist für die Kette $Zn/ZnSO_4/CuSO_4/Cu$ der nämliche Wert gefunden.

Die Spannungsreihe der Tabelle XXII ordnet die Metalle nach bestimmten chemischen Konstanten, denn die Lösungstension eines Metalls kennzeichnet seinen chemischen Charakter; auch die Oxydationsfähigkeit der Metalle sowie deren Ionisierungswärme (S. 83) würden fast dieselbe Reihe ergeben.

Die früher aufgestellten Spannungsreihen sollten sich auf die Potentialdifferenzen der Metalle bei gegenseitiger Berührung beziehen, wie man sie mittels des Kondensators durch Messungen in freier Luft glaubte ermittelt zu haben, und man war der Ansicht, daß jene Potentialdifferenzen fast ausschließlich bei der Entstehung der elektromotorischen Kräfte VOLTAscher Ketten maßgebend wären. Indessen übersah man, daß die Isolierfähigkeit der Isolierschicht des Kondensators keine absolute ist, da der Feuchtigkeits- und Salzgehalt der Luft bei den Meßversuchen wie ein Elektrolyt wirkt. Tatsächlich müssen nach EDLUNDS Untersuchungen über die Peltierwärmen die Potentialdifferenzen der Metalle untereinander sehr kleine Größen sein, welche die elektromotorischen Kräfte der VOLTAschen Ketten nur wenig beeinflussen. Daß die direkte Berührung der Metalle für das Zustandekommen der elektromotorischen Kraft ganz unwesentlich ist, letztere vielmehr ihre Entstehung der Reaktion zwischen Metallen und Elektrolyten verdankt, geht schon aus folgendem einfachen Versuch hervor. An ein Markstück und ein Zwanzigpfennigstück aus Nickel löte man Kupferdrähte und lege diese an das kleine Galvanoskop an. Die Nadel bleibt völlig in Ruhe, wenn man die gut gereinigten Münzen aufeinander drückt. Aber die Zwischenschaltung einer Scheibe aus Fließpapier genügt schon, einen wenn auch sehr kleinen Ausschlag hervorzurufen, und die Nadel schlägt sogar um cirka 12 Teilstriche aus, falls man das Fließpapier mit einem Tropfen einer Kochsalzlösung anfeuchtet. Infolge der Polarisation kehrt sie freilich innerhalb einer Minute auf Null zurück (s. III. Abschnitt, 6. Kapitel.)

Man muß daher von den früheren Spannungsreihen absehen, um so mehr, als es dem Gesetz der Erhaltung der

Energie völlig widerspricht, daß durch die bloße Berührung zweier Körper elektrische Energie gewonnen werden könnte. Außerdem ist nach der alten Kontakttheorie nicht einzusehen, welche Rolle die Elektrolyte bei der Stromerzeugung spielen, und welche Bedeutung die chemischen Prozesse in den Ketten haben.

Von den künftigen Forschungen der Elektrochemiker ist zu erwarten, daß die Reihe der $\mathfrak{p}$-Werte weiter vervollständigt wird. Diese der Zukunft vorbehaltenen Arbeiten werden aber nicht nur zum genaueren Ausbau der neuen elektrochemischen Theorie beitragen, sondern auch, wie OSTWALD hervorhebt, auf die reine Chemie fruchtbringend einwirken, namentlich insofern, als sie zur Bestimmung der chemischen Affinität führen werden.

§ 5. Stellung des Wasserstoffs in der Spannungsreihe.

In betreff des Wasserstoffs sei bemerkt, daß derselbe als ein Metall zu betrachten ist, zumal da er von gewissen Metallen, insbesondere von Palladium, in großer Menge aufgenommen wird[1]) und mit diesem Produkte liefert, welche als Legierungen gelten. Sättigt man auf elektrolytischem Wege eine kleine Platte aus Palladium mit Wasserstoff und senkt sie in eine Kupfersulfatlösung, so bedeckt sie sich sehr bald mit einer glänzenden Schicht von Kupfer. Ebenso werden Au, Pt, Ag, Hg gefällt, nicht aber Pb, Fe, Cd, Zn, Mg. Im Einklang hiermit steht die Tatsache, daß die Metalle der letzten Art sich in Säuren unter Wasserstoffentwicklung lösen, während die Metalle der ersten Art, falls sekundäre Reaktionen, wie bei der Salpetersäure, ausgeschlossen sind, aus den Säuren keinen Wasserstoff entwickeln. Die Lösungstension des vom Palladium adsorbierten Wasserstoffs muß also einen Wert haben, der zwischen derjenigen des Kupfers und derjenigen des Bleis liegt. In der Tat wird diese Folgerung durch den Versuch bestätigt. Der das untere Ende einer Glasröhre R (Fig. 49) verschließende

---

[1]) Palladium nimmt an Wasserstoff das 936fache seines eignen Volumens auf.

Pfropfen trägt die mit Palladiummohr (S. 152) überzogene Platinelektrode E_1, welche, nachdem das Rohr mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt ist, elektrolytisch mit Wasserstoff zu sättigen ist. Alsdann senkt man als Elektrode E_2 das eine Mal einen mit frisch angefeilten Flächen versehenen Bleistab, das andere Mal einen Kupferstab kurze Zeit in die Säure ein. Waren die Elektroden E_1 und E_2 an das kleine Nadelgalvanoskop angeschlossen, so erfolgen kräftige Ausschläge nach entgegengesetzten Seiten, und zwar erweist sich die Elektrode E_1 im ersten Fall als Kathode, im zweiten als Anode. Stellt man zwischen E_1 und dem Kupferstab Kurzschluß her, so überzieht sich das Kupfer mit einem Überzug von Wasserstoffbläschen.

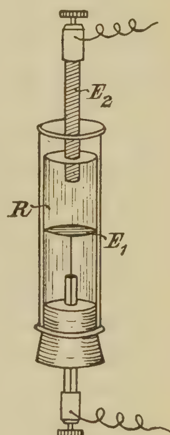


Fig. 49.

Bei 17° beträgt die Potentialdifferenz zwischen der Palladium-Wasserstoffplatte und normaler Schwefelsäure — 0,26 Volt, wenn das Potential der ersteren gleich Null gesetzt wird. Hieraus ergibt sich für die Lösungstension des Wasserstoffs der Wert von $2{,}414 \cdot 10^{-3}$ Atm.

§ 6. Verhalten der dem Wetter ausgesetzten Metallkombinationen.

Die genauere Kenntnis der Spannungsreihe der Metalle in Elektrolyten hat auch ein praktisches Interesse. Überall, wo Gebilde aus verschiedenen Metallen, seien es Legierungen, seien es Kombinationen verschiedener, sich berührender Metalle, seien es endlich Metalle mit mechanisch oder galvanostegisch hergestellten Metallüberzügen, dem Einfluß der atmosphärischen Niederschläge unterworfen sind, ist die Disposition zur Entstehung kurz geschlossener Ketten gegeben. In denselben fungiert das eine Metall als Ableitungs-, das andere als Lösungselektrode. Das letztere ist daher der Zerstörung am meisten preisgegeben, während das erstere in gewissem Grade geschützt ist. Ein verzinkter Eisendraht wird also an den Stellen, wo die Zinkschicht verletzt ist, nicht so stark rosten, wie wenn er des Zinküberzugs gänzlich entbehrte.

Ohne daß näher auf die Einzelheiten eingegangen wird, mögen hier nur noch einige Bemerkungen über das Verhalten des Eisens zum Zinn Platz finden. Ein DANIELLsches, mit einer Tonzelle versehenes Element aus einem Eisenblechzylinder, einem gegossenen Zinnstab und den äquimolekularen, möglichst säurefreien Lösungen der Chlorüre beider Metalle gibt am Galvanoskop einen mehrere Stunden konstanten Ausschlag in dem Sinne, daß das Eisen Lösungselektrode (Anode) ist, und wie zu erwarten ist, bedeckt sich der Zinnstab mit einer Schicht schwammigen Zinns (siehe die NEUMANNsche Spannungsreihe). Aber die elektromotorische Kraft des Elementes nimmt sogleich ab, wenn man die Zinnchlorürlösung mit Chlorwasserstoffsäure versetzt. Kommen auf 16 Vol. dieser Lösung 2 Vol. Chlorwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,124, so ist die Kette stromlos, und wird noch ein Volumen der Säure zugefügt, so kehrt sich die Polarität der Kette sogar um, indem jetzt das Zinn zur Anode wird.

Diese Erscheinung läßt sich durch den Einfluß des Sauerstoffs der Luft erklären. Die Stannoionen $Sn^{\cdot\cdot}$ haben die Tendenz, in Stanniionen $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ überzugehen, wobei sie zwei Chlorionen in Anspruch nehmen, und werden in diesem Bestreben durch den Sauerstoff unterstützt, der sich mit den Wasserstoffionen der Chlorwasserstoffsäure, nachdem diese ihre positiven Ladungen an die Eisenelektrode abgegeben haben, zu neutralem Wasser zu verbinden sucht. So wird das Zinn Anode und das Eisen Kathode.

Jener Wechsel der Polarität ist ferner zu beobachten, wenn man zwei gleich große, mit nassem Quarzsand polierte Stäbe von ausgeglühtem Schmiedeeisen und reinem Zinn (7 mm dick und 90 mm lang) nach Fig. 51 in Säuren oder Salzlösungen eintaucht, deren Konzentrationen sich innerhalb gewisser Grenzen bewegen. In $^1/_{1000}$- bis $^1/_{100}$-normaler Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure (0,049 bis 0,49 g H_2SO_4 bezw. 0,0365 bis 0,365 g HCl pro Liter) verhält sich das Eisen im Moment des Eintauchens der Stäbe kathodisch, wird aber anodisch, nachdem die Kette 10 bis 20 Minuten offen gestanden hat. In den Normalsäuren bleibt das Eisen, selbst wenn die Kette 24 Stunden kurz geschlossen ist, Ableitungselektrode, und nun ist mittels des Quecksilberchlorids

Zinn in der Lösung nachweisbar. Am auffälligsten ist der Polwechsel in einer halbnormalen Ammoniumnitratlösung (40 : 1000), denn schon innerhalb einer Minute schlägt die Nadel des Galvanoskops nach der entgegengesetzten Seite aus. Das Eisen ist hier nur momentan Kathode und fungiert bald darauf als Anode. Trocknet man die Elektroden sorgfältig ab, so tritt beim Eintauchen derselben die Erscheinung wiederum ein. Das Eisen bleibt aber Kathode, falls jene Salzlösung bedeutend verdünnter oder konzentrierter ist. Ähnliche Resultate ergibt auch eine Lösung von Natriumchlorid. Dieselbe muß normal bis dreifach normal sein (58,5 bis 175,5 g : 1000), wenn sich die Polarität des Eisens umkehren soll.

Aus diesen Versuchen geht offenbar hervor, daß Eisen und Zinn in der Spannungsreihe einander sehr nahe stehen. Es möge dahingestellt bleiben, durch welche sonstigen Ursachen die Polarität in einer aus beiden Metallen zusammengesetzten einfachen Kette bedingt wird. Jedenfalls haben hierauf die Konzentrationen der Elektrolyte und die Luft einen wesentlichen Einfluß.

Auf galvanische Vorgänge führt man die bekannte Tatsache zurück, daß verzinntes, der atmosphärischen Luft ausgesetztes Eisen dem Rosten mehr unterliegt, als das bloße Eisen. Soll diese Annahme richtig sein, so müßten die atmosphärischen Niederschläge als Elektrolyte auf die Kombination Eisen-Zinn derartig wirken, daß das Eisen zur Lösungselektrode wird. Es müßten sich infolgedessen Eisensalze bilden, die unter Abspaltung der Säuren leicht in Rost übergehen.

Folgende Versuche dürften zur Bestätigung jener Ansicht beitragen. Der Apparat Fig. 51 wird mit 124 cm^3 destillierten Wassers gefüllt. Nach dem Eintauchen des Eisen- und des Zinnstabes, die mit dem Galvanoskop verbunden sind, bleibt die Nadel des letzteren in Ruhe. Hierauf werden Sauerstoff und gut gewaschenes Kohlendioxyd eingeleitet. Die Nadel zeigt noch auf Null. Wenn aber nur geringe Mengen von Salzen, wie sie auch im Luftstaube enthalten sind, und zwar 1 cm^3 zehntelnormaler Natriumchloridlösung (0,00585 g $NaCl$) und 1 cm^3 halbnormaler Ammoniumnitratlösung (0,04 g NH_4NO_3) zum Wasser zugesetzt werden, so schlägt die Nadel aus. Das Eisen erweist sich tat-

sächlich als Anode, und schon nach einer Stunde, in welcher Zeit die Kette mit dem Galvanoskop verbunden bleibt, ist auf dem Eisen eine dünne, gelbe Rostschicht zu bemerken.

Läßt man ferner eine mit normaler Natriumchloridlösung gefüllte Eisen-Zinnkette 13 Stunden kurz geschlossen stehen, so bilden sich flockige Rostmassen mit einem Eisengehalt von 0,003 g. Dagegen ergibt die Analyse in dem Rost, der sich während derselben Zeit absetzt, wenn sich der Eisenstab allein in der Lösung befindet, nur 0,0018 g Eisen.

Eisenblech wird bekanntlich, um es vor dem Rosten zu schützen, verzinnt und dient unter der Bezeichnung „Weißblech" zur Herstellung der verschiedensten Geräte des Haushaltes. Wird aber der Zinnüberzug verletzt, und das Eisen bloßgelegt, so tritt an diesen Stellen das Rosten sehr bald ein und greift schneller um sich, als wenn das Blech überhaupt nicht verzinnt wäre. Man braucht ein Weißblech, auf welchem mittels eines Messers die Zinnschicht strichweise entfernt ist, im Sommer nur zwei Tage der feuchten Luft auszusetzen, um die roten Roststriche zu beobachten. Dagegen zeigt ein ebenso behandeltes verzinktes Eisenblech keine Spur von Rost. (Verzinkung[1]) des für telegraphische Leitungen dienenden Eisendrahtes.)

§ 7. Lösungstension der Nichtmetalle.

Bei denjenigen Nichtmetallen, deren Atome als Anionen fungieren können, läßt sich ebenfalls eine Verschiedenheit der Lösungstension feststellen. Der Wert der letzteren steht wie bei den Metallen mit der chemischen Affinität im Zusammenhang. Am leichtesten läßt sich diese Erscheinung bei den Halogenen konstatieren. Folgender Versuch nach Küster[2]) beweist, daß das Brom eine größere Ionisierungstendenz besitzt als das Jod. In der |—|förmigen Zelle (Fig. 50) sind die horizontal liegenden Platinelektroden K und A nahe am Boden eingeschmolzen. Mittels einer Pipette bringe man in den Schenkel S_1 einen

[1]) Das mit einer Zinkschicht überzogene Eisen wird galvanisiertes Eisen genannt.

[2]) Ztschr. f. Elektrochemie 4, 108. 1897.

Kubikzentimeter Brom und fülle die ganze Zelle von S_2 aus mit einer 10-prozentigen Lösung von Kaliumchlorid. Nachdem die Elektroden an das kleine Galvanoskop angeschlossen sind, werfe man auf *A* einen Jodkaliumkrystall. Es erfolgt ein kräftiger Ausschlag. Das Brom treibt Ionen in den Elektrolyten, und an *A* scheidet sich Jod aus. *K* wird also positiv, *A* negativ geladen. Die elektromotorische Kraft der Kette beträgt 0,42 Volt.

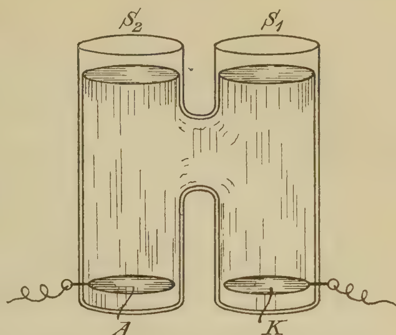


Fig. 50.

---

6. Kapitel.

Polarisation und Haftintensität.

§ 1. Zersetzung der Salze der Schwermetalle zwischen löslichen Elektroden.

Man stelle nach Fig. 51 eine elektrolytische Zelle zusammen. Die Kupferstäbe *A* und *K* sind in Normal-Kupfersulfatlösung eingesenkt. An beiden besteht gegenüber dem Elektrolyten die Potentialdifferenz von + 0,582 Volt, da die Kupferionen das Bestreben haben, sich abzuscheiden. Man konstruiere ferner, und zwar ebenfalls nach Fig. 51, aus Zink, verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) und Eisen ein galvanisches Element. Seine elektromotorische Kraft ist an sich schon gering. Aber man schwäche den Strom des Elementes noch dadurch, daß man einen hohen Widerstand von 1000 Ohm anschließt. Nun lege man an diese Stromquelle jene Zelle an, indem man *A* mit dem Eisenpol verbindet, und schalte mittels eines Morsetasters das kleine Galvanoskop derartig hinter

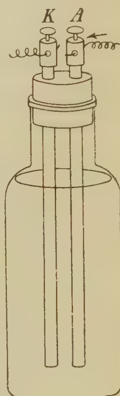


Fig. 51.

die Zelle, daß das Zink-Eisen-Element aus dem Stromkreis beliebig ausgeschlossen werden kann.[1]) Trotz der minimalen, an *A* und *K* hervorgebrachten Potentialdifferenz passiert der Strom die Zersetzungszelle, und zwar ist der Nadelausschlag für längere Zeit konstant. An *A* verstärkt er das an sich schon positive Potential. Es werden infolgedessen die Kupferionen von *A* nach *K* dirigiert. Die SO_4-ionen veranlassen an *A* das Kupfer, neue Kupferionen in den Elektrolyten zu schicken, nämlich in dem Maße, als die Kupferionen an *K*, wo durch den Strom das positive Potential verringert ist, ihre Ladungen verlieren. Die Konzentration des Elektrolyten bleibt also konstant, und die Elektroden verändern sich bis auf ihr Gewicht nicht. Der Strom hat nur zur Folge, daß Kupfer von *A* nach *K* transportiert wird.[2]) Daß hierzu aber eine sehr geringe Potentialdifferenz ausreicht, liegt daran, daß die zur Ionenbildung an der Elektrode *A* erforderliche Energie (17 500 cal. für 1 g-Atom Kupfer) bei der Entionisierung an der Elektrode *K* disponibel wird.

Ersetzt man die Kupferstäbe *A* und *K* durch Zinkstäbe und die Lösung von Kupfersulfat durch eine solche von Zinksulfat, so ist der Erfolg ganz entsprechend. Nur wird wegen der positiven Ionisierungswärme des Zinks (32 600 cal. für 1 g-Atom Zink) an *A* die Energie frei, an *K* verbraucht.

In beiden Fällen zeigt das Galvanoskop keinen Sekundärstrom an, denn die Nadel kehrt nach Ausschaltung des Primärstromes auf Null zurück. Diese Erscheinung war zu erwarten, da die minimale, vom Primärstrom geleistete Arbeit unter diesen Umständen in Joulewärme übergeht, wie wenn der Strom einen metallischen Widerstand, der ebenso groß ist, wie derjenige der Zelle, passiert hätte. Die Elektroden erweisen sich als unpolarisierbar, eine Eigenschaft, die immer dann zutrifft, wenn ein Primärstrom in der Zersetzungszelle keine substantiellen Veränderungen hervorruft, es also gleichgiltig ist, in welcher Richtung er durch die Zelle geht.

---

[1]) Die Schaltungsweise würde der von Fig. 52 entsprechen.

[2]) Wenn freilich der eingeleitete Strom stärker und von längerer Dauer wäre, so würde an den Elektroden eine Verschiedenheit der Konzentrationen eintreten, die einen dem Primärstrom entgegengerichteten Konzentrationsstrom zur Folge hätte. Vergl. S. 51.

Dieselben Verhältnisse walten auch in den DANIELLschen Ketten ob, und deshalb ist die elektromotorische Kraft derselben konstant, falls nicht infolge zu langen Gebrauchs erhebliche Änderungen der Konzentration der Elektrolyte eintreten.

§ 2. Zersetzung der Salze der Schwermetalle zwischen unlöslichen Elektroden.

Sind die Elektroden, zwischen denen die elektrolytische Zersetzung des Salzes eines Schwermetalles stattfindet, unlöslich, so wird der bei Abscheidung der Metallionen an der Kathode eintretende Gewinn bezw. Verlust an Energie an der Anode nicht ausgeglichen. Anstatt daß die letztere neue Kationen liefert, sind an ihr ebenfalls Ionen zu entbinden, und zwar Anionen. Die an beiden Elektroden eintretende Abspaltung der Ionen bedingt insgesamt stets einen Arbeitsaufwand, infolgedessen der Primärstrom in der Zersetzungszelle einen größeren Spannungsabfall erleidet, als der bloße Widerstand des Elektrolyten erfordern würde. Diese Schwächung des Primärstromes hat man Polarisation genannt. Sie ist darauf zurückzuführen, daß den Massenteilchen, wenn ihnen die elektrischen Ladungen entzogen sind, das mehr oder weniger große Bestreben innewohnt, in den Ionenzustand zurückzukehren. Daher liefert eine Zersetzungszelle mit unlöslichen Elektroden, nachdem sie vom Primärstrom durchflossen ist, immer einen Sekundär- oder Polarisationsstrom, der, wie sich am Galvanoskop leicht nachweisen läßt, die entgegengesetzte Richtung des Primärstromes hat.

Durch sorgfältige kalorimetrische Messungen hat JAHN[1]) jenen zur elektrolytischen Zersetzung der Salze der Schwermetalle nötigen Arbeitsaufwand ermittelt. Die Stromquelle (WARREN DE LA RUEsche Elemente) befand sich im Eiskalorimeter, mittels dessen die während des Stromschlusses von ihr abgegebene Wärme c in cal. direkt festgestellt wurde. Ein Galvanometer und die Zersetzungszelle nebst einem großen Widerstande r, gegen welchen derjenige der Zersetzungszelle zu

[1]) Ztschr. für physikal. Chemie **26**, 385—429. 1898.

vernachlässigen war, bildeten den äußeren Teil des Stromkreises. Die Joulewärme des letzteren c_1 wurde aus der Stromintensität i, der Größe r und der Dauer t der Versuche (immer 3600 Sekunden) nach der Formel

$$c_1 = \alpha\, i^2 r t \text{ cal.}$$

berechnet, worin das Wärmeäquivalent einer Volt-Ampère-Sekunde $\alpha = 0{,}2362$ cal. bestimmt war. Die von der Stromquelle gelieferte Gesamtwärme C wurde stets auf die nämliche Stromintensität von 0,01 Amp., also auf die äquivalenten Mengen zersetzten Salzes bezogen, so daß

$$C = 0{,}01 \frac{c + c_1}{i} \text{ cal.}$$

war. Die Versuche wurden nun einerseits mit unpolarisierbaren, andrerseits mit polarisierbaren Elektroden (platinierten Platinelektroden) ausgeführt. Für eine halbnormale Kupfersulfatlösung ergab sich bei 0^0 für die Differenz der beiden Größen C die Wärme von 13,33 cal. Da diese Wärme das zur Zersetzungsarbeit aufgewendete Äquivalent der Stromenergie sein muß, so ist nach der Gleichung

$$13{,}33 = 0{,}01 \,.\, 0{,}2362 \,.\, \mathfrak{P}_0 \,.\, 3600$$

die Polarisation bei 0°

$$\mathfrak{P}_0 = 1{,}57 \text{ Volt.}$$

Bei 40^0 wurde $\mathfrak{P}_{40} = 1{,}42$ Volt gefunden, sodaß $\mathfrak{P}_{20}$ für eine normale Kupfersulfatlösung 1,48 Volt betragen würde.

Diejenige Potentialdifferenz oder Klemmenspannung, welche der Primärstrom den unlöslichen Elektroden einer Zersetzungszelle *in minimo* erteilen muß, um beiderlei Ionen zu entladen, hat man die *Zersetzungsspannung* des Salzes genannt. Sie ist für jeden Elektrolyten eine bestimmte Größe und möge im folgenden mit $\mathfrak{P}$ bezeichnet werden. So lange jene Klemmenspannung den Wert $\mathfrak{P}$ noch nicht erreicht, kann eine Abscheidung der betreffenden Ionen nicht stattfinden, und

daher muß ein in den Stromkreis eingeschaltetes Galvanometer in der Nulllage verbleiben. Steigert man aber die Klemmenspannung allmählich, was mit Hilfe der bei der Kompensationsmethode (S. 156) beschriebenen Anordnung des Meßdrahtes und Gleitkontaktes geschehen kann, so gibt sich schließlich der Wert $\mathfrak{P}$ dadurch kund, daß die Galvanometernadel ausschlägt. Nimmt die Klemmenspannung K weiter zu, so steigt, wenn w der Widerstand der Zersetzungszelle ist, die Stromintensität i nach der Gleichung

$$K - \mathfrak{P} = iw$$

und bewirkt nach dem FARADAYschen Gesetz eine vermehrte Ionenabscheidung, falls nur dafür Sorge getragen wird, daß die Ionen in genügender Menge vorhanden sind. Die auf diese Weise ermittelten Zersetzungsspannungen stimmen mit den kalorimetrischen Messungen JAHNS bis auf geringe Abweichungen überein. (Vergl. S. 274 bis 277).

§ 3. Das LE BLANCsche Gesetz.

Um den Charakter der Größen $\mathfrak{P}$ näher zu erforschen, hat LE BLANC die Einzelwerte der an beiden Elektroden auftretenden Polarisation gemessen, indem er sofort nach Ausschaltung des Primärstromes die betreffende Elektrode mit einer Normalelektrode (S. 182) kombinierte und die Potentialdifferenz beider elektrometrisch feststellte. Für die Kationen der Schwermetalle ergab sich, daß die (kathodischen) Polarisationen $\mathfrak{p}_k$ mit den $\mathfrak{p}$-Werten NEUMANNS (s. Tab. XXII) identisch waren. Es muß also den einzelnen Metallionen ein bestimmtes Bestreben zugeschrieben werden, im Ionenzustand zu verharren, d. h. die ihrer Valenz entsprechenden elektrischen Ladungen festzuhalten. Diese als Haftintensität zu bezeichnende Kraft ist somit gleich derjenigen Potentialdifferenz, welche das Metall gegenüber dem Elektrolyten aufweist, und ist daher je nachdem positiv oder negativ zu rechnen.

Es ist nun anzunehmen, daß auch den Anionen bestimmte Haftintensitäten zukommen. In der Tat erweisen sich für die verschiedenen Metallsalze mit gleichen Anionen die Diffe-

renzen $\mathfrak{P}-\mathfrak{p}$ als konstante Zahlen, welche die Haftintensitäten der freiwerdenden Anionen bedeuten müssen. Das Nähere ist aus der Tabelle XXIV zu ersehen, in welcher die neuesten Daten JAHNS[1]) benutzt und für spätere Erörterungen außer Sulfaten auch Nitrate verzeichnet sind.

Tab. XXIV.

Elektrolyt	$\mathfrak{P}$ für Normallösungen bei 20°	$\mathfrak{p}$ nach NEUMANN	$\mathfrak{P}-\mathfrak{p}$
$ZnSO_4$	2,54	+ 0,52	2,02
$CdSO_4$	2,24	+ 0,16	2,08
$Pb(NO_3)_2$	1,95	— 0,08	2,03
$CuSO_4$	1,48	— 0,58	2,06
$Cu(NO_3)_2$	1,48	— 0,58	2,06
$AgNO_3$	1,02	— 1,06	2,08

Somit ist die Zersetzungsspannung eines Elektrolyten eine additive Eigenschaft der Ionen, nämlich gleich der Summe ihrer Haftintensitäten. Die Formel dieses von LE BLANC ermittelten Gesetzes lautet daher, wofern $\mathfrak{p}_k$ und $\mathfrak{p}_a$ die Haftintensitäten der Kationen bezw. Anionen bezeichnen,

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{p}_k + \mathfrak{p}_a.$$

Wenn nun auch zufolge des FARADAYschen Gesetzes die Strommengen gleich sind, welche die verschiedenen Ionen in den ihren Valenzen entsprechenden Mengen abscheiden, so werden doch hierzu verschiedene Energiemengen verbraucht, da ja der zersetzende Strom verschiedene Spannungsunterschiede zu überwinden hat.

Dem LE BLANCschen Gesetz gemäß sind aber die Zersetzungsspannungen der Elektrolyte bestimmte Größen nur dann, wenn bestimmte Temperaturen und Konzentrationen (genauer Dissoziationsgrade) vorausgesetzt werden. Die Ab-

---

[1]) l. c.

hängigkeit der Werte für $\mathfrak{p}$ von diesen Momenten muß durch die NERNSTsche Formel

$$\mathfrak{p} = \frac{0,0002}{n} \cdot T \cdot \log \frac{P}{p}$$

gegeben sein. Dieser Forderung wird in Bezug auf die Konzentrationsänderungen durch die Untersuchungen von BOSE[1]) vollkommen genügt. Unter gewissen Versuchsbedingungen fand BOSE bei 20° für $^1/_{10000}$- und $^1/_{100}$- normale Silbernitratlösungen die Zersetzungsspannungen von 0,4845 bez. 0,3682 Volt. Die Differenz dieser Zahlen ist 0,1163. Die Anordnung der Experimente war nun derartig, daß die Werte $\mathfrak{p}_a$ bei beiden Konzentrationen keine wesentliche Änderung erfahren konnten. Der Unterschied jener $\mathfrak{P}$-Werte war also nur durch die Verschiedenheit der Größen $\mathfrak{p}_k$ bedingt. Der Theorie nach aber ist

$$\begin{aligned} \mathfrak{p}_{k_{^1/_{10000}\,n.}} - \mathfrak{p}_{k_{^1/_{100}\,n.}} &= 0,0002 \,.\, 293 \,.\, (\log 10000 - \log 100) \\ &= 0,0002 \,.\, 293 \,.\, 2 \\ &= 0,1172 \text{ Volt,} \end{aligned}$$

mithin ein Wert, der dem empirischen außerordentlich nahe steht.

Aus diesem Beispiel ist also zu erkennen, daß die Zersetzungsspannung mit der Zunahme der Verdünnung nicht unbeträchtlich wächst, eine Erscheinung, mit der man in der Praxis wohl zu rechnen hat.

In wiefern die Zersetzungsspannung mit der Temperatur variiert, wird im 10. Kapitel des III. Abschnitts näher ausgeführt werden.

Obgleich die vorstehenden Ergebnisse nur mit großer Mühe und empfindlichen Meßinstrumenten gewonnen sind, so lassen sie sich doch in kurzer Zeit durch folgenden einfachen Vorlesungsversuch erläutern. In Fig. 52 bezeichnet *Z* eine mit eingeschmolzenen Platinelektroden versehene Zersetzungszelle, wie sie in Fig. 53 in $^1/_2$ nat. Größe wiedergegeben ist.

---

[1]) Ztschr. für Elektrochemie 5, 153—177. 1898.

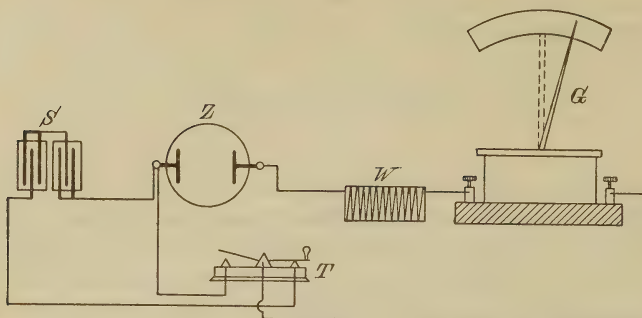


Fig. 52.

Hinter derselben befinden sich der Widerstand *W* von 100 Ohm und das große Galvanoskop *G*. Als Stromquelle dient eine Batterie *S* von zwei Akkumulatoren. Sie kann mittels des Morsetasters *T* ein- und ausgeschaltet werden. Man fülle zunächst *Z* mit Normal-Zinksulfatlösung. Während der Elektrolyse (Stellung des Tasters wie in der Fig. 52) schlägt die Nadel um 5 Teilstriche aus. Wird aber die Batterie ausgeschaltet, so geht die Nadel nach der andern Seite über bis zum Teilstrich 8. Dagegen zeigt sie bei Anwendung einer Normal-Kupfersulfatlösung beim Laden und Entladen auf Teilstrich 8 bezw. 4. Mithin bedingt zwar die erste Lösung einen höheren Spannungsabfall des elektrolysierenden Stromes als die zweite Lösung, erzeugt aber auch einen stärkeren Polarisationsstrom als diese, also ganz im Einklang mit den $\mathfrak{p}$-Werten der Metalle Zink und Kupfer.

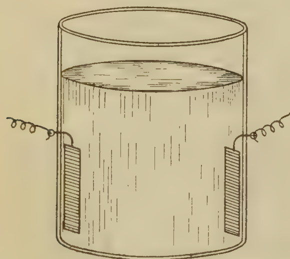


Fig. 53.

Im Anschluß an den eben vorgeführten Versuch ist ferner die aus dem Le Blancschen Gesetz sich ergebende Folgerung hervorzuheben, daß die Differenz je zweier Zersetzungsspannungen gleich sein muß der elektromotorischen Kraft der aus den betreffenden Salzen und ihren Metallen kombinierten Daniellschen Kette. Denn wenn bei 20° 2,54 Volt zur Zer-

setzung einer Normal-Zinksulfatlösung erforderlich sind, so muß dieselbe Spannung bei der Entstehung von Zinksulfat verfügbar werden. Die Zersetzung der Normal-Kupfersulfatlösung bei 20° bedingt einen Aufwand von 1,48 Volt. Demgemäß wäre die elektromotorische Kraft π der Zink-Kupferkette 2,54—1,48 = 1,06 Volt, und dieser Wert steht im Einklang mit der Erfahrung. In der Tabelle XXV wird obige Folgerung auf Grund der JAHNschen Polarisationswerte durch andere Beispiele bestätigt, und da die Übereinstimmung der berechneten und gefundenen elektromotorischen Kräfte als recht befriedigend angesehen werden kann, so darf dieses Resultat andrerseits auch als eine Stütze der LE BLANCschen Theorie gelten.

Tab. XXV.

DANIELLsche Kette	π berechnet	π gefunden
$Zn/ZnSO_4/CdSO_4/Cd$	0,30	0,360
$Zn/Zn(NO_3)_2/Pb(NO_3)_2/Pb$	0,59	0,500
$Zn/ZnSO_4/CuSO_4/Cu$	1,06	1,100
$Zn/ZnSO_4/Ag_2SO_4/Ag_2$	1,52	1,539
$Cd/CdSO_4/CuSO_4/Cu$	0,76	0,750
$Pb/Pb(NO_3)_2/Ag_2(NO_3)_2/Ag_2$	0,93	0,914
$Cu/Cu(NO_3)_2/Ag_2(NO_3)_2/Ag_2$	0,46	0,450

§ 4. Zersetzung der Säuren zwischen Platinelektroden.

Aus der Tabelle XXIV geht hervor, daß die anodische Polarisation bei Sulfaten und Nitraten den gleichen Wert von 2 Volt hat. Überhaupt hat die Elektrolyse der Salze der stärkeren Sauerstoffsäuren stets jenes Resultat ergeben. Die Frage nach der Ursache dieser Erscheinung müßte sich durch die Untersuchungen über die Zersetzungsspannung der Säuren erledigen lassen.

Zur vorläufigen Orientierung diene folgender Versuch. Die Zelle *Z* (Fig. 54) ist mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt und mit zwei blanken Platinelektroden sowie dem Manometer *M* ausgestattet, dessen Flüssigkeitsfaden mittels eines Dreiweghahnes leicht auf die Nullstellung gebracht werden kann.

E_1 und E_2 sind zwei Trockenelemente. In dem primären und sekundären Stromkreis befinden sich die Galvanoskope G_1 bezw. G_2. Die Schaltung wird mittels des Morsetasters T ausgeführt. Ist der Kontakt des Hebels mit s_1 hergestellt, so kommt die elektrolysierende Stromquelle zur Wirkung; bei dem Kontakt mit s_2 entsteht dagegen der Polarisationsstrom. Geht der Primärstrom nur von einem Trockenelement aus, so erfolgt bloß ein kurzer Stromstoß, und die Nadel von G_1 bald auf Null zurück geht. Ebenso ist der Polarisationsstrom

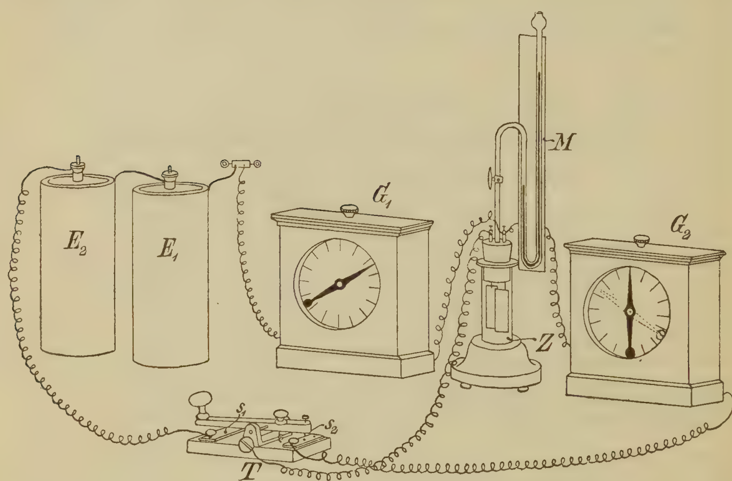


Fig. 54.

nur von geringer Dauer. Gase werden in Z erst entbunden, wenn zwei Trockenelemente angewendet werden. Die Nadel von G_1 zeigt nunmehr einen konstanten Ausschlag; der Polarisationsstrom ist kräftiger als zuvor und hält länger an.

Die Angaben über die zur Gasentwicklung bei der Elektrolyse der Säuren erforderliche Klemmenspannung weichen vielfach von einander ab. Nach den bisherigen Erfahrungen kommt hierbei außer der Konzentration und der Temperatur des Elektrolyten das Material der Elektroden und die Intensität des elektrolysierenden Stromes in Betracht. Für den Stromdurchgang wirken, soweit es die Versuche

festgestellt haben, am günstigsten die nach der Methode von Lummer und Kurlbaum platinierten Elektroden. Man muß nämlich annehmen, daß eine gewisse Arbeit aufzuwenden ist, um die neutral gewordenen Atome der Gase zu sichtbaren Bläschen zusammenzudrücken und aus der Umgebung der Elektroden fortzuschaffen. Ähnlich wie nun beim Sieden durch die Anwesenheit gewisser fester Körper die Dampfblasenbildung befördert wird, so erleichtert hier das fein verteilte Platin die Ansammlung der Atome zu Bläschen und daher auch deren Beseitigung, wodurch neuen Gasblasen Platz gemacht wird. Als Zersetzungsspannung der Sauerstoffsäuren zwischen platinierten Elektroden ist durchschnittlich der Wert von 1,7 Volt gefunden. Indessen hat Jahn gezeigt, daß dieser Wert nur als eine gewisse untere Grenze gelten darf. Denn je größer bei der Steigerung der Stromintensität die Zahl der entladenen Gasatome ist, um so mehr wächst der Druck an den Elektroden, der die Okklusion der Gase im Platinschwarz verstärkt und daher der Wegschaffung derselben hinderlich ist, und zwar gilt letzteres in höherem Grade für den Wasserstoff als für den Sauerstoff. Auf Grund theoretischer Erwägungen ermittelte Jahn[1]) zwischen der Stromintensität i und der bei der Elektrolyse der Sauerstoffsäuren an platinierten Elektroden auftretenden Polarisation $\mathfrak{P}$ für die Temperaturen von 0^0 und 40^0 die Formeln

$$\mathfrak{P}_0 = (2{,}4033 + 0{,}18452 \log i) \text{ Volt},$$
$$\mathfrak{P}_{40} = (2{,}1320 + 0{,}12605 \log i) \text{ Volt},$$

die er durch seine thermischen Untersuchungen, welche für Normalschwefelsäure bei jenen Temperaturen die Werte 2,017 bezw. 1,869 Volt ergaben, aufs beste bestätigt hat. Bei Benutzung von Quecksilberkathoden waren die Polarisationen noch erheblich höher, nämlich 2,477 bezw. 2,391 Volt.

Offenbar ist die Zersetzungsspannung der Sauerstoffsäuren, bei deren Elektrolyse stets Wasserstoff und Sauerstoff entwickelt werden, wie wenn nur eine Wasserzersetzung statthätte, eine komplizierte Funktion mehrerer Größen. Es ist

---

[1]) l. c.

daher die Frage, welche Anionen an der Anode die Umladung erfahren, und welche sekundären Vorgänge hier etwa Platz greifen, noch nicht definitiv zu entscheiden, so daß man sich vorsichtigerweise darauf beschränken müßte, der Erfahrung gemäß der anodischen Polarisation der Sauerstoffsäuren und deren Salze unter den gewöhnlichen Bedingungen der Elektrolyse den Wert von 2 Volt zuzuschreiben. Noch viel mehr hätte man einstweilen darauf zu verzichten, bestimmte Angaben über die Haftintensitäten der Wasserstoffionen und der Sauerstoff enthaltenden Anionen zu machen.

In betreff der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure sei schließlich bemerkt, daß Le Blanc die Zersetzungsspannungen dieser Säuren zu 1,31 bezw. 0,94 und 0,52 Volt gefunden hat; und diese Werte würden einer Abnahme der Haftintensitäten der Cl', Br' und J' resp. der Lösungstensionen dieser Halogene entsprechen.

§ 5. Die Zersetzung des Wassers.

In Anbetracht der Schwierigkeiten, welche der genaueren Ermittlung der Zersetzungsspannungen immer entgegenstehen, falls Gase an den Elektroden erscheinen, ist es erklärlich, daß über das Problem, ob das Wasser primär oder sekundär zersetzt wird, viel gestritten worden ist. Namentlich stand der Le Blancschen Theorie die Tatsache entgegen, daß die elektromotorische Kraft der Wasserstoff-Sauerstoffkette nur 1,08 Volt betrug, während man als minimale Zersetzungsspannung der verdünnten Schwefelsäure bisher keinen geringeren Wert als 1,7 Volt erhalten hatte. Dieser Widerspruch ist nun durch die Arbeiten von Glaser[1]), welche durch Bose[2]) bestätigt sind, größtenteils gehoben, und hierdurch ist auch jenes Problem der Lösung näher gebracht.

Glaser ging von der Voraussetzung aus, daß sich unter gewissen Versuchsbedingungen eine Zersetzung der verdünnten Schwefelsäure bei 1,08 Volt bewerkstelligen lassen müßte.

---

[1]) Ztschr. f. Elektrochemie, **4**, 355—359, 373—379, 397—402, 424 bis 428. 1898.

[2]) Ztschr. f. Elektrochemie **5**, 153—177. 1898.

Letztere gelang ihm in der Tat, als er die Elektrolyse zwischen einer großen, mit Sauerstoff gesättigten Anode und einer kleinen, aus der Spitze eines Platindrahtes bestehenden Kathode vornahm. Er steigerte die Klemmenspannung langsam bis auf 1,08 Volt und beobachtete dann nicht allein einen scharfen Ausschlag des eingeschalteten Galvanometers, sondern auch das Auftreten von Gasbläschen am Platindraht. Bei weiterer Erhöhung der Klemmenspannung auf 1,67 Volt nahm jener Ausschlag erheblich zu, und eine dritte bedeutende Zunahme der Stromintensität erfolgte bei 1,95 Volt. Diese drei Zersetzungspunkte sind nun nach Glaser dadurch bedingt, daß zunächst das Wasser, in welchem nach Küster nicht bloß $(OH)'$, sondern auch O'', also Sauerstoffionen, anzunehmen sind, zersetzt wird, indem außer den an der kleinen Kathode reichlich vorhandenen $H^{\cdot}$ bei 1,08 Volt an der großen Anode die O'', und bei 1,67 Volt die $(OH)'$ entladen werden, und daß ferner infolge des bald eintretenden Mangels dieser Anionen bei 1,95 Volt die SO_4'' der Schwefelsäure ihre Ladungen abgeben. Die neutralen SO_4-teilchen müssen sofort in O und SO_3 zerfallen, welch letzteres sich mit einer Wassermolekel zu H_2SO_4 ergänzt.

Demnach ist eine primäre Zersetzung des Wassers möglich, freilich unter Bedingungen, welche gewöhnlich nicht erfüllt sind, da wegen des geringen Dissociationsgrades des Wassers die O'' und die $(OH)'$ sehr bald beseitigt sein werden, und der erneute Dissoziierungsvorgang des Wassers, der übrigens auch wegen der Anwesenheit der sehr zahlreichen Wasserstoffionen der Säure nur bis zu einem sehr beschränkten Grade fortschreiten kann, eine gewisse Zeit beansprucht. Einer andauernden Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure wird also nur kurze Zeit die primäre Wasserzersetzung vorangehen, falls die Stromintensität sehr niedrig gehalten wird. Steigt letztere der Jahnschen logarithmischen Formel gemäß über 0,0001 Amp., so geht für die Normal-Schwefelsäure bei 0^0 die Polarisation über 1,67 Volt hinaus, und nun erstreckt sich die Zersetzung fast ausschließlich auf die Säure.

Die nach der Tabelle XXIV konstatierte Tatsache, daß bei der Elektrolyse der Sauerstoffsalze der Schwermetalle die anodischen Polarisationen von der Natur der Anionen unab-

hängig sind, hat an sich nichts Auffälliges, insofern die Wirkung des elektrischen Stromes an der Anode stets nur eine Sauerstoffentbindung zur Folge hat. Wollte man aber diese Erscheinung in dem vorhin angegebenen Sinne erklären, so müßte man annehmen, daß die Anionen, deren Haftintensitäten einander gleich zu setzen wären, die entsprechenden Veränderungen erfahren würden, wie die SO_4-ionen.

So wichtig auch die Ergebnisse Glasers und Boses für die Theorie der Wasserzersetzung und der Vorgänge in der Wasserstoff-Sauerstoffkette sind, so gestatten sie doch nur bloße Vermutungen über den Wert der Haftintensitäten der Wasserstoffionen und der Sauerstoff enthaltenden Anionen. Unter der Voraussetzung, daß bei der unter der Minimalklemmenspannung von 1,08 Volt stattfindenden Wasserzersetzung die Haftintensität der Wasserstoffionen den (S. 191 angeführten) Wert von — 0,26 Volt hat, würde die Haftintensität der O'' nach dem Le Blancschen Gesetz $1,08 + 0,26 = 1,34$ Volt betragen. Diese Größe stünde auch im Einklang mit der von Bose bei 20° nach der Glaserschen Versuchsanordnung für die Normal-Silbernitratlösung gefundenen Zersetzungsspannung von 0,298 Volt. Denn subtrahiert man hiervon die Haftintensität der Silberionen, die — 1,055 Volt ist, so kommt man auf die Zahl 1,35. Bei Benutzung blanker Platinelektroden erreicht ferner die minimale Zersetzungsspannung der Normal-Silbernitratlösung den Wert von 0,7 Volt. Die Haftintensität der $(OH)'$ wäre dann $0,7 + 1,055 = 1,755$ Volt, und bei der Klemmenspannung von 1,67 Volt, bei welcher nach Glaser aus dem Wasser $H^{\cdot}$ und $(OH)'$ entladen werden, würde die Haftintensität der $H^{\cdot}$ — 0,085 Volt ausmachen. Hält man endlich für die Haftintensität der Sauerstoff enthaltenden Anionen den Wert von 2 Volt fest, so käme bei dem für verdünnte Schwefelsäure von Glaser gefundenen Zersetzungspunkt von 1,95 Volt den $H^{\cdot}$ die Haftintensität von + 0,05 Volt zu, und dieser Wert würde im positiven Sinne mit der Zunahme der Klemmenspannung weiter wachsen.

Diese für die Haftintensitäten berechneten Zahlen dürfen, wie gesagt, nur als Wahrscheinlichkeitswerte betrachtet werden. Vielleicht sind jene Größen in Wirklichkeit noch geringer, worauf die Stromstöße hinweisen, welche die Galvanoskop-

nadel anzeigt, wenn den Elektroden Spannungsdifferenzen erteilt werden, die zur dauernden Zersetzung verdünnter Säuren unzureichend sind.

Daß die Haftintensität der Wasserstoffionen unter gewöhnlichen Druckverhältnissen weit kleiner ist, als die der Kaliumionen, demonstriert der folgende Versuch.

Die Flasche *F* (Fig. 55) ist etwa zur Hälfte mit verdünnter Kaliumsulfatlösung gefüllt. In dem dicht schließenden Pfropfen *k* sind die Elektroden *A* und *K*, die aus Zink bezw. Platin bestehen, so angebracht, daß die erstere ungefähr 2 cm, die letztere ganz in den Elektrolyten eintaucht. Ferner trägt der Pfropfen *k* das Manometerrohr *M*, den Hahntrichter *T*, dessen spitz ausgezogene Röhre bis zum Boden der Flasche hinabreicht, und das dünne Glasstäbchen *s*, welches zuletzt in den Pfropfen einzuschieben ist. Wird die Kette unter Einschaltung eines weniger empfindlichen Galvanoskops geschlossen, so schlägt die Nadel im Sinne eines Stromes, der von *K* ausgeht, schwach aus und kehrt bald auf die Nulllage zurück. Das Zink treibt nämlich einige seiner Atome als Ionen in den Elektrolyten, während an das Platin einige Wasserstoffionen des Wassers ihre positiven Ladungen abgeben. Da die Zahl dieser Ionen sehr beschränkt ist, und die Kaliumionen wegen ihrer positiven, sehr bedeutenden Haftintensität den Zinkionen nicht weichen, so hört der Strom sehr bald auf. Zieht man aber das Glasstäbchen *s* aus der Durchbohrung und läßt aus dem Hahntrichter verdünnte (mit Indigo zu färbende) Schwefelsäure von einem spezifischen Gewicht, welches höher ist, als das der Kaliumsulfatlösung, ausfließen, doch nur so viel, daß ihr Niveau das untere Ende des Zinkstabes noch nicht erreicht, so wird der Nadelausschlag weit kräftiger. Gleichzeitig erheben sich, und zwar nur vom Platin aus, Wasserstoffbläschen, die nach Einschieben des Stöpsels *s* ein schnelles Steigen der Manometerflüssigkeit bewirken. Jetzt

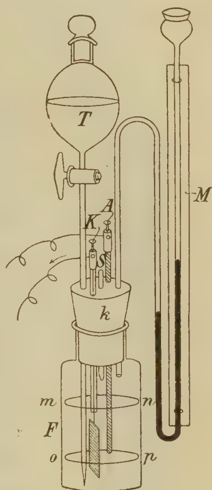


Fig. 55.

stehen den Kaliumionen genug SO_4-ionen zur Verfügung, und in dem Maße, als Zinkionen in Lösung gehen, treten die Wasserstoffionen der Schwefelsäure, deren Haftintensität gering ist, aus. Unter den vorliegenden Umständen löst sich das Zink beim Schluß der Kette dauernd auf, obwohl es von der Schwefelsäure gar nicht berührt wird.

§ 6. Zersetzung der verdünnten Schwefelsäure unter Benutzung von Aluminiumanoden.

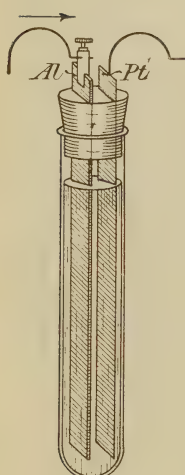


Fig. 56.

Ein recht merkwürdiges Verhalten zeigt chemisch reines Aluminium, wenn es bei der Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure oder der Sulfate der Alkalien und des Alauns als Anodenmaterial verwendet wird. Verbindet man eine nach Fig. 56 konstruierte Zersetzungszelle von 7 cm Höhe und 0,6 cm Weite, in welcher die Elektroden Al und Pt aus Aluminium bezw. Platin bestehen, mit einer Stromquelle derartig, daß das Aluminium Anode wird, so vermag der Strom die Zelle erst von dem Moment an dauernd zu passieren, wo die Klemmenspannung 22 Volt übersteigt, während der Spannungsabfall gering ist, wenn man die Stromrichtung umkehrt. Diese ungewöhnlich hohe anodische Polarisation von 22 Volt fällt nach dem Ausschluß des Primärstromes auf etwa 1 Volt herab, kann also nicht elektrolytischer Natur sein. Da sie ferner gerade nur durch die SO_4-ionen hervorgerufen wird, so nimmt man an, daß sie auf der Bildung einer, wenn auch sehr dünnen, unlöslichen Schicht von basischem Aluminiumsulfat beruht, welche als Diëlektricum wirkt und auf diese Weise die Zelle zu einem Kondensator gestaltet.

Schaltet man daher sechs solcher Zellen hintereinander zu einer Batterie *B* (Fig 57)[1]) und schließt sie sowie die 50-Volt-Glühlampe *L* mittels des Kommutators *C* in den Stromkreis von 30 Akkumulatoren *S* ein, so leuchtet die Lampe,

[1]) Die Elektroden ▯ bedeuten Aluminium, die Elektroden ▮ Platin.

falls der Strom die Richtung des Pfeiles hat. Bei der entgegengesetzten Stromrichtung kommt, da eine Zersetzung gar nicht erfolgt, überhaupt kein Strom zustande, wie auch mittels eines Galvanoskops leicht festzustellen ist.

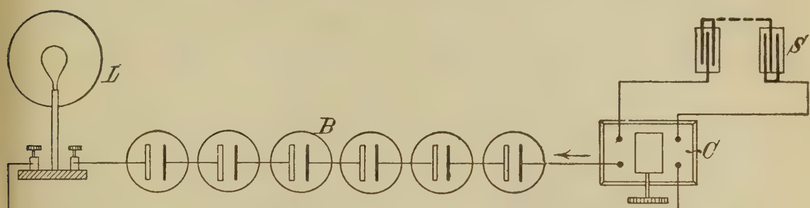


Fig. 57.

Auf Grund dieser Erscheinung hat GRÄTZ[1]) ein Verfahren zur Verwandlung des Wechselstromes in Gleichstrom ausgearbeitet. Da dasselbe in der Praxis verwendet werden soll, z. B. um einen Elektromotor mit Wechselstrom zu betreiben, so möge es durch folgende Versuche demonstriert werden. In Fig 58a bedeutet J ein kleineres Induktorium, welches

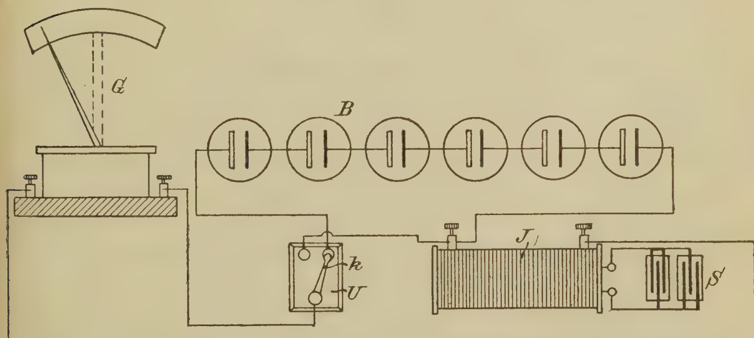


Fig. 58a.

nach dem Anschluß der beiden Akkumulatoren S Wechselstrom liefert. Wird dieser mittels des Kurbelumschalters U direkt durch das kleine Galvanoskop gesendet, so bleibt es in Ruhe. Dagegen schlägt die Nadel dauernd aus, falls nach Umlegung

[1]) Wied. Ann. **62**, 323–327. 1897.

der Kurbel k die zum vorigen Versuch benutzte Batterie B eingeschaltet wird. Von einem Wechselstrom, dessen Spannung nur $22 \times n$ Volt beträgt, wenn n die Zahl der Zellen der Batterie ist, gehen also bei der nach der Fig. 58a getroffenen Anordnung nur die negativen Stromteile durch die Leitung; die positiven entstehen gar nicht, so daß der erhaltene Gleichstrom keinen Energieverlust zur Folge hat. Andrerseits würde man die

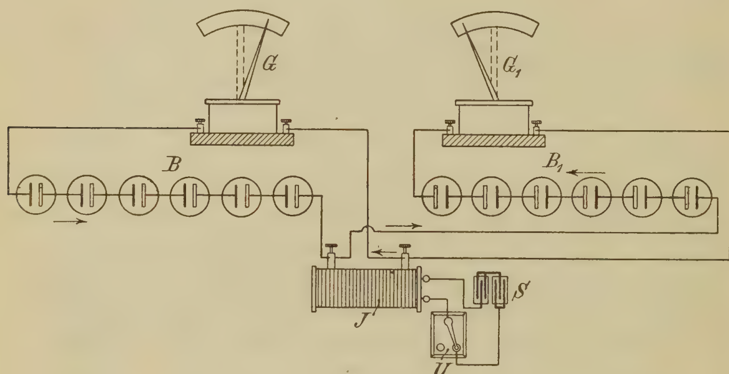


Fig. 58 b.

positiven Stromteile zu Gleichstrom kombinieren und die Entstehung der negativen verhindern können, indem man an der Batterie nur die Pole wechselt. Beide Stromteile kommen, freilich in zwei verschiedenen Leitungen, zur Geltung, wenn man noch eine zweite Batterie B_1 benutzt und die in Fig. 58b angegebene Schaltung ausführt. Durch geeignete Verknüpfung von vier Batterieen läßt es sich endlich ermöglichen, beide Stromteile der Wechselstrommaschine durch dieselbe Leitung zu schicken und so den gesamten Wechselstrom mit geringem Energieverlust in einen pulsierenden Gleichstrom überzuführen.

7. Kapitel.

Die Elektrolyse gemischter Elektrolyte.

§ 1. Allgemeine Gesichtspunkte.

Aus der Le Blancschen Theorie folgt, daß sich aus einem Gemisch mehrerer Elektrolyte die Kationen der Schwermetalle nacheinander in umgekehrter Reihenfolge ihrer Haftintensitäten an der Kathode abscheiden lassen müssen, falls man dafür sorgt, daß die Klemmenspannung an den Elektroden der Zelle die betreffenden Werte innehält. Letzteres erreicht man entweder dadurch, daß man eine solche Stromquelle benutzt, deren elektromotorische Kraft die Zersetzungsspannung des zu zersetzenden Elektrolyten überhaupt nur wenig übertrifft, oder dadurch, daß man die von einer stärkeren Stromquelle erregte Klemmenspannung der Zelle mittels eines Regulierwiderstandes soweit abschwächt, bis das den Elektroden angeschlossene Voltmeter die beabsichtigte Spannung anzeigt. Indessen darf die Klemmenspannung das betreffende Minimum in gewissen Grenzen überschreiten, wofern die abzuscheidende Kationenart k in reichlicher Konzentration vorhanden ist, und es nicht darauf ankommt, sie vollständig aus dem Elektrolyten zu entfernen. Denn der elektrische Strom leistet zunächst immer diejenige Arbeit, die den kleinsten Aufwand erfordert. Erst wenn die Menge dieser Kationen unter ein bestimmtes Maß sinkt, erstreckt sich die Zersetzung auch auf die Kationen k_1 der nächst höheren Haftintensität. In diesem Falle steigt die Klemmenspannung, während die Stromintensität, da ja die Stromquelle einen größeren Spannungsabfall erleidet, abnimmt. Wollte man die Abscheidung der Kationen k noch weiter treiben, so hätte man den Widerstand des äußeren Stromkreises entsprechend zu vergrößern, wobei freilich die Stromintensität noch mehr verringert werden würde.

Da in den wässrigen Lösungen der Elektrolyte stets Wasserstoffionen vorhanden sind, welche sich in Bezug auf die Haftintensität zwischen den Kupfer- und Nickelionen ein-

ordnen, so erscheinen, wenn das Kupfer nahezu gefällt ist, an der Kathode Wasserstoffblasen, und zwar um so mehr, falls die Anode unlöslich ist, und dadurch die Menge der freien Säure während der Elektrolyse wächst. Die Anwesenheit freier Säure im Gemisch der Elektrolyte ist demnach ein vorzügliches Mittel, selbst bei stärker schwankender Klemmenspannung die Abscheidung der Ionen des Zinks, Kadmiums, Eisens und Nickels zu verhindern, so daß das Kupfer und das Silber von diesen Metallen vollständig befreit werden können.

Ein wesentlicher Faktor bei der elektrolytischen Trennung der Schwermetalle ist ferner die Stromdichte D, die in wissenschaftlichen Untersuchungen (D_1) in der Regel auf 100 cm^2, in der Praxis (D_2) auf 1 m^2 Elektrodenfläche bezogen wird. Sie ist außer durch die Klemmenspannung und den Widerstand der Zelle noch durch die Dimensionen der Elektroden bedingt. Hat also eine von Anoden beiderseits umgebene Kathode die Größe von 25×10 cm, mithin die Gesamtoberfläche von 500 cm^2, so ist für dieselbe, wenn bei einem Versuch die Stromintensität 2 Amp. beträgt, $D_1 = 0{,}4$ und $D_2 = 40$ Amp. Würde diese Kathode durch eine andere von 20×8 cm ersetzt, so wäre bei der nämlichen Stromintensität $D_1 = 0{,}625$ und $D_2 = 62{,}5$ Amp. Sollte endlich bei der Stromintensität von 2 Amp. $D_1 = 1{,}3$ sein, so müßte die Kathode nach der Gleichung $2 . 100/x = 1{,}3$ eine Oberfläche von 154 cm^2 haben, also etwa $12 \times 6{,}4$ cm groß sein. Je größer nun die Kathode ist, um so reicher wird sich das Metall der geringeren Haftintensität niederschlagen, um so leichter wird demnach eine Abscheidung der Metalle nacheinander erfolgen. Dagegen werden an einer kleineren Kathode die Ionen des einen Metalls bald erschöpft sein. Die Klemmenspannung wächst dann, falls es überhaupt die Stromquelle zuläßt; und es werden zugleich auch die Metalle mit höherer Haftintensität gefällt werden. Bei hoher Stromdichte an der Kathode gelingt es sogar, aus den wässrigen Lösungen der Chloride der alkalischen Erden die Metalle derselben darzustellen. Andrerseits geht an einer großen Anode, welche einige lösliche Metalle enthält, am leichtesten das Metall mit größerer Lösungstension in Lösung; während an einer

kleineren Anode gleichzeitig mehrere Metalle gelöst werden. Handelt es sich also darum, aus einem Gemisch von Elektrolyten die Ionen von geringerer Haftintensität möglichst rein und vollständig zu gewinnen, so hat man entsprechend große Kathoden zu wählen und durch fortgesetzte Bewegung der Lösung dahin zu wirken, daß die betreffenden Kationen an der Kathode immer in genügender Anzahl vertreten sind. Wenn schließlich von einer zusammengesetzten Anode in die Lösung bereits zu viele von denjenigen Kationen, deren Abscheidung nicht gewünscht wird, eingeführt sind, so ist die Lösung durch eine neue zu ersetzen.

Der Einfluß der Stromdichte erstreckt sich nicht bloß auf die Reinheit der an der Kathode gefällten Metalle, sondern auch auf die Kohäsionsverhältnisse derselben. Zu einer sicheren Trennung der Metalle ist es notwendig, daß der Niederschlag an der Kathode eine feste, zusammenhängende Schicht bildet; pulvrige oder schwammige Metallmassen fallen leicht in den Elektrolyten zurück und lösen sich wieder. Dieser Übelstand wird aber in der Regel durch eine Beschränkung der Stromdichte verringert.

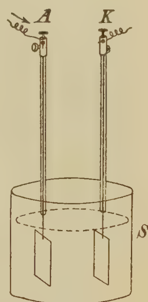


Fig. 59.

Ob der Niederschlag kohärent ausfällt oder nicht, ist ferner wesentlich noch von der Natur des Elektrolyten abhängig. Je nach der Art des abzuscheidenden Metalles macht man den Elektrolyten sauer oder basisch, wobei sich erfahrungsgemäß bald diese, bald jene Säure oder Base als vorteilhafter erweist. Zuweilen gelangt man zum Ziel, indem man die Kationen durch Anwendung bestimmter Substanzen in komplexe Ionen verwandelt. Auch die Temperatur des Elektrolyten ist zu berücksichtigen.

Wie man sieht, sind bei der elektrolytischen Trennung der Metalle mehrere Momente zu beachten. Die folgenden Versuche mögen dies näher dartun.

§ 2. Erläuternde Versuche.

In die Zelle *S* (Fig. 59) bringe man ein Gemisch zweier, durch Kochen mit den betreffenden Karbonaten völlig neutral

gemachter Sulfate, nämlich 100 cm³ Normal-Zinksulfat und 1 cm³ Normal-Kupfersulfat. Die Platinelektroden *A* und *K* sind 5 × 7 cm groß und 3 cm voneinander entfernt. Zwei Akkumulatoren dienen als Stromquelle. Außer der Zelle befinden sich im Stromkreis ein Regulierwiderstand und das große Galvanoskop. Den Elektroden ist ferner ein Voltmeter angeschlossen. Bei einer Klemmenspannung von 1,6 Volt fällt Kupfer mit glänzender Oberfläche aus. Doch schon nach 5 Minuten steigt die Spannung auf 1,8 Volt, während die Nadel des Galvanoskops etwas zurückgeht. Die Kathode bedeckt sich teilweise mit Wasserstoffbläschen. Wird indessen der Elektrolyt durch Einleiten von Wasserstoffgas in Bewegung erhalten, so nehmen die Nadeln des Voltmeters und Galvanoskops ihre anfängliche Stellung wieder ein und behalten sie 1 ½ Stunden inne, bis die Klemmenspannung von neuem steigt. Die Wasserstoffbläschen an der Kathode werden immer zahlreicher. Aber Zink fällt, obwohl nur noch wenig Kupfer in der Lösung ist, selbst bei 2,5 Volt Klemmenspannung nicht aus. Unterbricht man nun das Einleiten des Gases, so zeigt die Nadel 2,6 Volt an. Jetzt tritt auch Zink an der Kathode auf, denn der Überzug derselben nimmt Messingglanz an. Bei 2,8 Volt endlich ist er völlig grau, weil außer Wasserstoff fast nur noch Zink zur Abscheidung gelangt. Auf Zusatz von Methylorange zum farblos gewordenen Elektrolyten tritt eine starke Rötung ein, ein Beweis, daß sich im Elektrolyten viel freie Säure gebildet hat.

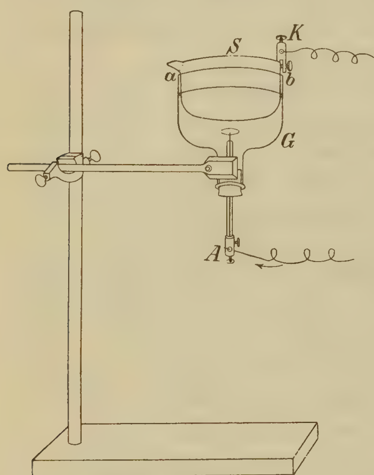


Fig. 60.

Schneller hintereinander machen sich diese Erscheinungen bei folgendem Versuch bemerkbar. In dem Tubus des Gefäßes *G* (Fig. 60, Flasche, deren Boden abgesprengt ist) ist

als Anode A eine 1,5 cm breite Platinscheibe befestigt. Als Kathode wird auf den Rand $a\,b$ eine etwa 8 cm weite, mit der Klemmschraube K versehene Platinschale S gesetzt. Durch diese Anordnung wird bewirkt, daß die Stromdichte der Kathode von der Peripherie nach der der Anode direkt gegenüberliegenden Mitte allmählich zunimmt. Der Elektrolyt besteht aus 1000 g Wasser, 15,5 g Kupfervitriol, 72 g Zinkvitriol und 50 g Schwefelsäure. Geht der Strom von vier Akkumulatoren, denen noch ein Widerstand von 50 bis 60 Ohm angeschlossen ist, durch die Zelle, so bildet sich auf der Schale, soweit sie eintaucht, nach einigen Minuten eine Kupferschicht, die nach der Mitte zu ihren Glanz mehr und mehr einbüßt. Nach Ausschaltung des Widerstandes erscheint gegenüber der Anode ein 3 bis 4 cm breiter mattgrauer Fleck. Wird nun letzterer mit einem Achatpistill unter gelindem Druck bestrichen, so nimmt er ebenfalls metallischen Glanz an, und zwar zeigt sich in der Mitte ein 1 cm breiter, weißer Zinkfleck, der von einem gelben Messingring umgeben ist. Der Anode unmittelbar gegenüber hat sich also fast nur noch Zink ausgeschieden, weil in der nächsten Umgebung derselben der Strom stärker ist, und die geringen Kupfermengen bereits niedergeschlagen waren.

§ 3. Quantitative Analyse durch Elektrolyse.

Auf Grund der Tatsache, daß aus einem Gemisch der Salze der Schwermetalle letztere auf dem Wege der Elektrolyse nacheinander abgeschieden werden können, und zwar, falls nach den oben angegebenen Gesichtspunkten verfahren wird, vollständig und in kohärenter, direkt wägbarer Form, hat man für die analytische Chemie eine ganze Reihe brauchbarer Methoden ausgearbeitet, die Schwermetalle elektrolytisch zu trennen. Naturgemäß ist diese Trennung um so schwieriger, je größer die Anzahl der Metalle im Gemisch ist, und je geringer die Differenzen der Haftintensitäten ihrer Ionen, wie z. B. bei den Metallen Eisen, Kobalt und Nickel, sind. In solchen Fällen ist zur Ergänzung der Analyse auf die rein chemischen Trennungsmethoden zurückzugreifen. Blei

und Mangan werden elektrolytisch als Superoxyde, wie sie sich an der Anode bilden, bestimmt.[1])

§ 4. Die Elektrolyse in der Metallurgie.

Von noch größerer Bedeutung ist die elektrolytische Scheidung der Schwermetalle für die Metallurgie geworden. Einerseits liefert die Elektrolyse reinere Produkte, als sie nach den üblichen hüttenmännischen Prozessen erhalten werden konnten, andrerseits arbeitet der elektrische Strom rationeller, als die übrigen Energieformen. So erklärt es sich, daß die Literatur der Elektrometallurgie in schnellem Wachstum begriffen ist. Es liegt nun in der Natur der Sache, daß seitens der Fabriken in betreff ihrer Arbeitsweise wenig an die Öffentlichkeit kommt, und daher ist es schwer anzugeben, welche von den zahlreichen, in Vorschlag gebrachten Verfahren sich in der Praxis bewähren. Daher sind hier nur, soweit es nicht schon im I. Abschnitt geschehen ist, die bekanntesten und wichtigsten Methoden kurz zu behandeln. Sie beziehen sich teils auf die Raffinerie der hüttenmännischen Rohprodukte, teils gehen sie mehr oder weniger direkt auf die Erze als Ausgangspunkt zurück.

I. Kupfer. Die Elektrotechnik verdankt ihre außerordentlichen Fortschritte zum nicht geringen Teil der Reinheit des elektrolytisch raffinierten Kupfers, und daher ist einstweilen die elektrolytische Kupferraffinerie der wichtigste elektrometallurgische Prozess. Das von der Hütte kommende Rohkupfer wird in Platten von mehreren Zentimetern Dicke gegossen und als Anodenmaterial, abwechselnd mit reinen Kupferblechkathoden, in vierkantige Holztröge gehängt, welche eine konzentrierte, mit Schwefelsäure versetzte Kupfersulfatlösung enthalten. Die Elektrolyse ist so zu regulieren, daß sich an den Kathoden nur Kupfer abscheidet. Die Verunreinigungen des Rohkupfers, welche höchstens einige Prozente erreichen, können einerseits aus Silber, Gold, Platin, Blei, Antimon, Wismut und Schwefel, andrerseits aus Eisen, Nickel, Zink, Kadmium und

[1]) Näheres siehe A. Classen. Quantitative chemische Analyse durch Elektrolyse. Berlin, J. Springer. 4. Aufl.

Arsen bestehen. Die ersteren fallen während der Elektrolyse an der Anode herab und sammeln sich als Anodenschlamm am Boden der Tröge in besonderen Behältern an, und zwar bewahren die Edelmetalle ihre metallische Form, da ihre Lösungstension gegenüber den anderen Bestandteilen der Anode zu gering ist, während das Blei in unlösliches Superoxyd, das Antimon und Wismut in basische Sulfate übergehen, und der Schwefel als Schwefelkupfer unverändert bleibt. Die Metalle jener zweiten Gruppe, die eine höhere Lösungstension besitzen, werden wie das Kupfer gelöst, scheiden sich aber an der Kathode nicht ab, falls die Badspannung 0,5 Volt nicht viel übersteigt, und die Konzentration der Kupferionen in der stets in Bewegung zu erhaltenden Lösung unter ein gewisses Minimum nicht herabgeht. Der Elektrolyt ist daher öfter zu ersetzen, auch deshalb, weil bei schwachem Kupfergehalt desselben das Material pulvrig ausfällt. Bei gehöriger Durchmischung der Laugen ist der Aufwand an elektrischer Energie gering und wird durch die Gewinnung der Edelmetalle, auf welche man früher in der Regel gänzlich verzichtete, vollständig gedeckt.

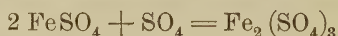
Hat sich an beiden Seiten der Kathodenbleche eine etwa 1 cm dicke Kupferschicht abgesetzt, so werden die Kathoden aus den Bädern entfernt. Indessen ist dieses Elektrolytkupfer wegen der Wasserstoffokklusion nicht dicht genug und muß daher, ehe es weiter verarbeitet werden kann, umgeschmolzen werden. Dagegen ist das nach dem Elmore-Verfahren (1886) elektrolytisch raffinierte Kupfer, wenn es die Bäder verläßt, von genügender Festigkeit, Zähigkeit und Leitfähigkeit. Dasselbe wird nämlich auf rotierende, zylindrische Eisenkathoden in Form von nahtlosen Röhren niedergeschlagen und während der Abscheidung auf mechanischem Wege gehörig dicht gemacht, indem ein der Kathode fest angedrückter Achatstein parallel deren Axe fortwährend auf und ab bewegt wird. Das so gewonnene Kupfer liefert unter anderem, wenn jene Röhren spiralig in Streifen geschnitten, und diese zu Drähten ausgezogen werden, ein vorzügliches Material für Stromleitungen.

Statt der metallischen Anoden hat man im Marchese-Prozeß auch versucht, solche aus dem Kupferstein, welcher

ein Zwischenstadium der hüttenmännischen Kupfergewinnung darstellt und das Kupfer als Sulfür zu etwa 50% enthält, zur Elektrolyse zu verwenden. Obwohl dieses Verfahren dem der Raffinierung im Prinzip gleich ist, so standen bisher der praktischen Ausführung Schwierigkeiten[1]) entgegen, die wesentlich in einem vorzeitigen Zerfallen der Anoden bestanden.

Die direkte Gewinnung des Kupfers aus den Erzen ist nach den Methoden von SIEMENS und HÖPFNER gelungen. Beiden liegt das nämliche Prinzip zu Grunde. Das Kupfer der gepulverten und gerösteten Erze wird durch ein geeignetes Oxydationsmittel chemisch gelöst. Diese Lösung wird zwischen einer Kupferkathode und einer Kohleanode der Elektrolyse unterworfen. Der große Vorzug dieser Methoden besteht aber einerseits darin, daß an der Anode durch die Anionen jenes Oxydationsmittel stets regeneriert, also zur Erzlaugerei wieder brauchbar gemacht wird, andrerseits darin, daß die Anionen bei diesem Vorgang chemische Arbeit leisten, durch welche die Anodenpolarisation herabgedrückt, und somit der gesamte Energieverbrauch erheblich vermindert wird. Freilich müssen unter diesen Umständen die Elektroden durch ein Diaphragma getrennt sein.

Im SIEMENSschen Verfahren dient Ferrisulfat $Fe_2(SO_4)_3$ als Lösungsmittel. Dasselbe gibt in den Laugekästen, indem es zu Ferrosalz $FeSO_4$ reduziert wird, eine SO_4-Gruppe ab, mittels deren die Verbindungen des Röstgutes (CuS, Cu_2S, CuO, Cu_2O) in Sulfate verwandelt werden. Im Anodenraum der Bäder nimmt das Ferrosalz nach der Gleichung



$$2\,FeSO_4 + SO_4 = Fe_2(SO_4)_3$$

die SO_4-Gruppe wieder auf.

Folgende Versuche werden die hier in Betracht kommenden Vorgänge näher kennzeichnen. In einem vierkantigen Glastrog, der auf 500 g Wasser 50 g Eisenvitriol und 1 g Kupfervitriol enthält, wird eine Platinkathode (7×5 cm) einer Kohleanode (10×8 cm) gegenübergestellt.[2]) Der Strom eines Akkumulators reicht zur Zersetzung aus. Bei 0,5 Volt Klem-

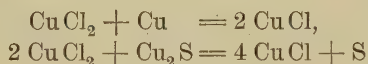
---

[1]) In Amerika sollen diese Schwierigkeiten jüngst überwunden sein.

[2]) Kohleelektroden der verschiedensten Formen sind zu beziehen von Dr. A. LESSING, Fabrik galvanischer Kohlen und Apparate in Nürnberg.

menspannung bildet sich ein glänzender Kupferbeschlag. Eisen fängt erst bei 1,3 Volt an sich abzuscheiden. An der Anode, die stets frei von Sauerstoff bleibt, sieht man deutlich eine gelbbraune Lauge von Ferrisulfat herabfließen. Fügt man nun dem Elektrolyten nach und nach Schwefelsäure hinzu, so ist zur Hervorrufung des Eisenbeschlags eine mehr und mehr gesteigerte Klemmenspannung, also eine stärkere Stromquelle erforderlich. Bei Zusatz von $^1/_2$ oder 2 cm^3 konzentrierter Säure beträgt jene Minimalspannung 2,5 bezw. 8 Volt. Man sieht daher, daß bei Anwesenheit von Schwefelsäure die Klemmenspannung der Bäder trotz des geringen Kupfergehaltes der Lösung innerhalb weiter Grenzen schwanken kann, ohne daß das Eisen niederfällt. Auch bei diesen Versuchen macht sich, wie bei der Elektrolyse eines Gemisches von Zinksulfat und Kupfersulfat, die Erscheinung wohl bemerkbar, daß die Klemmenspannung, je mehr der Kupfergehalt des Elektrolyten sinkt, um so mehr von selbst steigt, und die Stromintensität abnimmt, daß man also Widerstände einschalten muß, wenn man die Klemmspannung konstant halten will.

Geeigneter zur Demonstration, und zwar wegen eines deutlicheren Farbenwechsels des Elektrolyten, ist das Höpfnersche Verfahren, welchem überhaupt sowohl in wissenschaftlicher wie praktischer Hinsicht besondere Beachtung gebührt. Fig. 61 zeigt eine Versuchsanordnung, welche in den wesentlichsten Punkten den Fabrikbetrieb nachahmt. Man bereite sich eine Lösung aus 1500 g Wasser, 450 g Natriumchlorid, 15 g krystallisiertem Kupferchlorid und 15 cm^3 Chlorwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,18. Diese Lösung lasse man über Kupfergranalien so lange stehen, bis sie völlig farblos geworden ist. Das grüne Kupferchlorid vermag nämlich, indem es zu farblosem Chlorür reduziert wird, durch Abgabe von Chlor metallisches Kupfer oder auch Schwefelkupfer, wie es im Kupferstein enthalten ist, nach den Gleichungen



$$CuCl_2 + Cu = 2\,CuCl,$$
$$2\,CuCl_2 + Cu_2S = 4\,CuCl + S$$

zu Chlorür zu oxydieren. Das Natriumchlorid hat nur den Zweck, dieses an sich wenig lösliche Chlorür zu lösen; an

der Elektrolyse selbst beteiligt es sich nicht. Die Chlorwasserstoffsäure vertritt die Schwefelsäure des Siemens-Prozesses. Die übrigen Bestandteile des auszulaugenden Rohmaterials verhalten sich im allgemeinen wie bei der Kupferraffinerie. Jene kupferreiche Lösung gelangt nun als Elektrolyt in die Zersetzungszelle. Auf dem Boden des Ge-

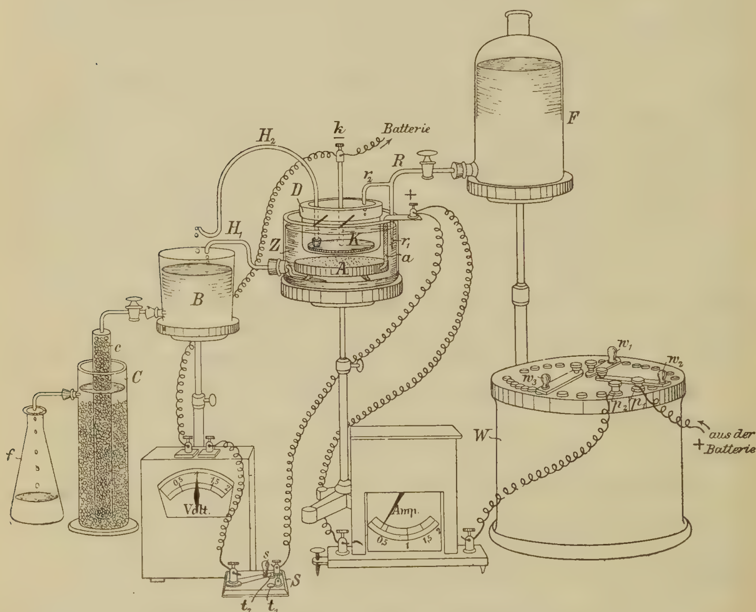


Fig. 61.

fäßes Z ruht (Fig. 61) die aus Retortenkohle geschnittene, mit drei Holzfüßchen versehene Anodenplatte A von 2 cm Dicke und 12 cm Durchmesser. In einer horizontalen Durchbohrung derselben ist zur Stromzuführung der mit einer Klemmschraube versehene und mit Kompoundmasse gut isolierte Bleistreifen a befestigt. Als Diaphragma wird die flache Tonzelle D[1]) verwendet. Dieselbe ist mittels zweier, dem Rande des Gefäßes aufliegender Glasstäbe derartig angebracht,

[1]) Zu beziehen von Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin, Rosenthaler Straße 20.

daß ihr Boden von der Anode 1 cm entfernt ist. *K* ist die aus Kupferblech bestehende Kathodenscheibe, und *k* ein ihr angenieteter, zur Stromleitung dienender Kupferstab. In die Zelle *Z* fließt aus der tubulierten Flasche *F* der Elektrolyt durch das Rohr *R* ab, dessen spitz ausgezogener Schenkel r_1 dem Anodenraum ebensoviel Lösung zuführt, als der Schenkel r_2 dem Kathodenraum. Infolge der Elektrolyse wird die Lösung in letzterem entkupfert, aber die des ersteren durch die Chlorionen oxydiert, so daß Kupferchlorid regeneriert wird. Die Flüssigkeit wird aus dem Anodenraum durch den Heber H_1, welcher am Boden des Gefäßes *Z* in einem Tubus steckt, aus dem Kathodenraum durch den Heber H_2, welcher mittels eines Korkes in einer Öffnung der Platte *K* befestigt ist, in den Behälter *B* abgeleitet. Pro Minute bewegen sich circa 20 cm^3 des Elektrolyten durch die Zelle. Von *B* gelangt die blaugrüne Chloridlösung in den mit Kupfergranalien gefüllten (die Erzlaugerei darstellenden) Apparat *C*, wo sie von neuem Kupfer lösen soll. Um sie möglichst vollständig damit zu sättigen, wird sie gezwungen, erst das engere, beiderseits offene Rohr *c* zu passieren, ehe sie mit den Granalien des weiteren Zylinders in Berührung kommt. In die Flasche *f* tropft völlig farblose Chlorürlösung ab. Diese ist der Flasche *F* zuzuführen, von wo aus sie wiederum durch die Zelle *Z* strömt und somit an die Kathode diejenige Menge Kupfer abgibt, welche sie in *C* aufnahm.

Von einer aus 6 Akkumulatoren bestehenden Batterie geht der Strom zunächst an die Klemme p_1 des Regulierwiderstandes *W*. Derselbe ist nach Raps[1]) so konstruiert, daß mittels der Kurbeln w_1, w_2 und w_3 die drei Dekaden von 0,1 bis 0,9, 1 bis 9, 10 bis 90 Ohm ein- und ausgeschaltet werden können. Von der Klemme p_2 gelangt der Strom durch ein Ampèremeter oder noch besser durch ein als Stromzähler dienendes Knallgasvoltameter, tritt dann in die Zersetzungszelle *Z* bei *a* ein und kehrt von *k* nach der Batterie zurück. Die Spannung an den Elektroden der Zelle wird in je 15 Minuten an einem Voltmeter abgelesen, welches mittels

---

[1]) Zu beziehen von der Firma Siemens & Halske, Charlottenburg. Preis M. 150.

des Stromschlüssels S an a und k anzuschließen ist. Steht, wie in der Figur, die Kurbel s auf dem Kontakt t_2, so ist das Voltmeter eingeschaltet.

Während eines 2 Stunden 22 Minuten, also 8520 Sekunden, dauernden Versuchs wurde durch Regulierung des Widerstandes die Spannung durchschnittlich auf 0,55 Volt gehalten. Die Knallgasmenge des Voltameters betrug (nach Reduktion auf das Normal-Volumen) 292,2 cm^3. Nun entsprechen 0,174 cm^3 Knallgas 0,3284 mg Kupfer, wenn letzteres aus Cuprilösungen gefällt wird. Aus den Cuprolösungen aber wird die doppelte Menge Kupfer ausgeschieden. Gerade dieser Umstand macht einen außerordentlichen Vorzug des Höpfnerschen Verfahrens aus, denn im allgemeinen wird nur halb soviel Stromenergie als beim Siemensschen Verfahren verbraucht. Auf jene 292,2 cm^3 Knallgas müßten

$$2 \,.\, 0{,}3284 \,.\, 292{,}2/0{,}174 = 1103 \text{ mg Kupfer}$$

kommen. Tatsächlich hatte die Kathode K während des Versuchs nur um 1050 mg an Gewicht zugenommen. Demnach belief sich die Ausbeute an Strommenge auf

$$1050 \,.\, 100/1103 = 95\,\%.$$

Da Wasserstoff an der Kathode nicht aufgetreten war, so rührt das Defizit von 5 % daher, daß durch die Luft eine kleine Menge Kupferchlorür zu Chlorid nach der Gleichung



$$2\,CuCl + 2\,HCl + O = H_2O + 2\,CuCl_2$$

oxydiert wurde.

Zur Entwicklung von 0,174 cm^3 Knallgas ist 1 Amp.-Sek. nötig. 292,2 cm^3 erfordern also 1679 Amp.-Sek. Da aber der Versuch 8520 Sekunden dauerte, so war die mittlere Stromintensität 1679/8520 = 0,195 Amp., mithin die Stromdichte, falls nur eine Fläche der 95,07 cm^2 großen Kathode gerechnet wird,

$$0{,}195 \,.\, 10000/95{,}07 = 20{,}5 \text{ Amp./m}^2.$$

Der Energieverbrauch zur Gewinnung von 1,05 g Kupfer betrug 1679 . 0,55 = 923 Volt-Amp.-Sek. = 0,2552 Watt-St. Nach

der Versuchsanordnung würden demgemäß pro Watt-St. 4,093 g Kupfer, und bei einem Aufwand von 24 Pferdekraft-Stunden (= 24 . 690 Wattstunden) 67,8 kg Kupfer erhalten werden.[1]

II. Zink. Bekanntlich ist die hüttenmännische Gewinnung des Zinks sehr umständlich und teuer, da das Gemisch von Kohle und gerösteten Erzen nur in kleinen Mengen in oft auszuwechselnden Retorten und bei hohen Temperaturen abdestilliert werden muß. Es sind daher sehr viele Versuche zur Auffindung elektrolytischer Methoden gemacht. Die meisten stimmen darin überein, daß die gerösteten Erze mit Säuren ausgelaugt werden, und die Lösung, nachdem sie gehörig konzentriert ist, und die Metalle Eisen, Nickel, Kupfer und Silber besonders gefällt sind (z. B. durch metallisches Zink), unter Benutzung einer Kohleanode und eines Diaphragmas der Elektrolyse unterworfen wird. Die im Anodenraum auftretende freie Säure wird zur Erzlaugerei von neuem verwendet. Besondere Schwierigkeiten macht es gerade bei der Zinkelektrolyse, den Niederschlag an der Kathode in kohärenter Form zu erhalten, da sich die Wasserstoffentwickelung schwer vermeiden läßt.

III. Nickel. In Amerika soll 95—96-prozentiges Rohnickel mit gutem Erfolg elektrolytisch raffiniert werden. Der Elektrolyt enthält wahrscheinlich Kaliumcyanid. Die Metalle Eisen, Kobalt, Kupfer und Nickel bilden mit dem Cyan komplexe Anionen, von denen sich aber die des Nickels, namentlich bei etwas erhöhter Temperatur der Bäder, am wenigsten beständig erweisen. Das Nickel kann daher vor jenen ausgeschieden werden, wie wenn es in der Spannungsreihe hinter dem Kupfer stünde. Um Knollen- und Warzenbildungen auf dem Metallniederschlag zu vermeiden, werden die Wasserstoffmengen an der Kathode durch Einleiten von Luft vertrieben. Die Beimengungen von Kohlenstoff und Silicium fallen in die Pergamenthüllen, welche die Anoden umgeben.

---

[1]) Es sei hier verwiesen auf: F. Öttel, Anleitung zu elektrochemischen Versuchen, Freiberg 1894, und F. Öttel, Elektrochemische Übungsaufgaben, Halle 1897.

IV. Blei. Nach TOMMASI[1]) kann Rohblei unter gleichzeitiger Gewinnung des Silbers durch Benutzung von Kalium-Bleiacetatlösungen raffiniert werden. Genauere Angaben über die Zusammensetzung des Elektrolyten sind nicht veröffentlicht. Vermutlich ist der letztere sehr konzentriert, damit die Superoxydbildung an der Anode nicht eintreten kann (S. 31). Das schwammige Blei wird in dem Maße, als es sich an einer rotierenden Kathodenscheibe absetzt, mechanisch entfernt. Nebst sonstigen Beimengungen geht das Silber in den Anodenschlamm über, aus welchem es noch gewonnen werden kann, selbst wenn der Silbergehalt einer Tonne Rohblei nur 150 g beträgt.

V. Zinn. Schon seit langer Zeit wird das Zinn der Weißblechabfälle und Konservenbüchsen auf elektrolytischem Wege zu gute gemacht. Nach einer vielgebrauchten Methode werden dieselben in zusammengepreßter Form als Anoden in verdünnte Schwefelsäure gebracht, in welcher verzinnte Kupferbleche als Kathoden fungieren. Das Zinn wird in sehr reinem Zustand schwammig gefällt, bis die Zinnüberzüge der Weißbleche gelöst sind.

VI. Silber. Der beim Parkesieren des Rohbleis gewonnene, Silber und Gold enthaltende Zinkschaum wird in verschiedenen Fabriken Amerikas nach dem Abdestillieren des Zinks zu Anoden gegossen, welche, nachdem sie von Musselinsäcken eingehüllt sind, in Bädern von salpetersäurehaltigem Silbernitrat dünnen Silberblechen gegenübergestellt werden. Gold, unlösliche Wismutverbindungen und Bleisuperoxyd bleiben in den Anodenhüllen. Silber und Kupfer gehen in Lösung. Die Ausscheidung des letzteren wird aber bei gehörig niedriger Klemmenspannung vermieden.

In ähnlicher Weise werden in den Gold- und Silberscheideanstalten die Legierungen des Goldes, Silbers und Kupfers zerlegt.

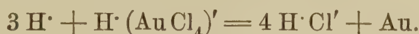
VII. Gold. Nach den Berichten von WOHLWILL[2]) wird Feingold aus den Rohgoldanoden gewonnen, wenn Goldchlorid-

---

[1]) Notice sur les procédés électrométallurgiques. Paris, 6. rue des Immeubles industriels, 1898.

[2]) Ztschr. für Elektrochemie 4. 379, 402 und 421. 1897. Siehe auch Ztschr. für Elektrochemie 3, 316 und 389. 1896.

lösungen, welche genügende Mengen von Chlorwasserstoffsäure (oder Natriumchlorid) enthalten, elektrolysiert werden. Fehlt dieser Zusatz, so entweicht an der Anode der größte Teil des Chlors in Gasform. Aber bei Anwesenheit von freier Chlorwasserstoffsäure bildet sich Goldchlorwasserstoffsäure, $H^{\cdot}(AuCl_4)'$, und die Elektrolyse der letzteren verläuft ähnlich wie die des Kaliumsilbercyanids bei der galvanischen Versilberung (S. 31). Denn die nach der Kathode wandernden Wasserstoffionen jener komplexen Säure reagieren auf eine Molekel der letzteren nach der Gleichung



$$3\,H^{\cdot} + H^{\cdot}(AuCl_4)' = 4\,H^{\cdot}Cl' + Au.$$

Für diesen Prozeß werden durch den galvanischen Strom drei negative Ladungen zugeführt. Die Anionen $(AuCl_4)'$ ergänzen sich auf Kosten des Anodenmaterials nach der Gleichung



$$3\,(AuCl_4)' + Au = 4\,Au^{\cdots}Cl_3'''$$

zu Goldchlorid, welches mit dem an der Kathode entstandenen Chlorwasserstoff die Goldchlorwasserstoffsäure regeneriert, nämlich



$$4\,Au^{\cdots}Cl_3''' + 4\,H^{\cdot}Cl' = 4\,H^{\cdot}(AuCl_4)'.$$

Letztere beiden an der Anode stattfindenden Vorgänge erfordern im ganzen eine Zufuhr von nur drei positiven Ladungen, so daß der Strom so wirkt, wie wenn $AuCl_3$ zerlegt würde. Das Silber der Anoden fällt als Silberchlorid in den Anodenschlamm, während Kupfer und Platin in den Elektrolyten übergehen. Nun wird das Kupfer bei genügend niedriger Badspannung nicht ausgeschieden, und das Platin bleibt in der Lösung, solange der Goldgehalt derselben hoch genug ist.

8. Kapitel.

Die irreversiblen Ketten.

§ 1. Irreversible, inkonstante Ketten.

Man konstruiere nach Fig. 51 aus dem amalgamierten Zinkstab A, dem Kupferstab K und 170 cm³ einer gesättigten Zinksulfatlösung ein galvanisches Element und verbinde dasselbe mit einem Umschalter (siehe Fig. 58a) derart, daß es einerseits an das große Nadelgalvanoskop (dessen Widerstand 8 Ohm ist), andrerseits kurz geschlossen werden kann. In dem auf der Zelle befindlichen Pfropfen wird noch ein kurzes, rechtwinklig gebogenes Rohr angebracht, welches mittels eines Gummischlauchs mit einem Manometer des Looserschen Doppelthermoskops (siehe Fig. 73) in Verbindung zu setzen ist. Die Klemmenspannung des Elementes ist anfangs 0,5 Volt, geht aber, während es dem Galvanoskop anliegt, schon in einer Minute auf Null zurück. Dementsprechend zeigt auch das Galvanoskop nur einen kurzen Stromstoß an. Das Zink ist zwar vermöge seiner hohen Lösungstension bestrebt, Ionen in die Lösung zu treiben. Aber die Zahl der vorhandenen Wasserstoffionen des Wassers, welche sich in dem Maße, als Zinkionen entstehen würden, am Kupfer entladen müßten, ist sehr gering. Außerdem stünden dem Zink als Anionen nur die wenigen O'' und $(OH)'$ des Wassers zur Verfügung. Daher hören die Ladungen und Entladungen, mithin auch der galvanische Strom, sehr bald auf. Der Stand des Manometers bleibt unverändert.

Kräftiger aber sind die Wirkungen, wenn dem Elektrolyten 6 cm³ verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) zugefügt werden. Die Klemmenspannung fällt, während das Galvanoskop angeschlossen ist, von 0,5 Volt nur auf 0,3 Volt. Die Nadel des Galvanoskops zeigt im ersten Augenblick auf Teilstrich 5, nach einer Minute noch auf Teilstrich 4. In dieser Zeit erscheinen am Kupferstab so viel Wasserstoffbläschen, daß das Manometer um 2 cm steigt. Bei Kurzschluß des Elementes wird die Wasserstoffentwickelung zunächst verstärkt, läßt aber bald wieder etwas nach; die Spannung sinkt innerhalb einer Minute sogar auf 0,1 Volt, und wird jetzt das Galvano-

skop wiedereingeschaltet, so bewegt sich die Nadel nur auf Teilstrich 3. Der Kupferstab zeigt sich ziemlich dicht mit Wasserstoffbläschen bedeckt. Er hat sich polarisiert, und hierin liegt die Ursache der Stromschwächung; denn wenn durch Aufklopfen der Zelle gegen den Tisch die Gasschicht beseitigt wird, so nehmen die Meßinstrumente ihren ursprünglichen Stand wieder ein. Jene Stromschwächung aber ist sowohl durch eine Verringerung der elektromotorischen Kraft als auch durch eine Vermehrung des Widerstandes der Zelle bedingt. Die Abnahme der elektromotorischen Kraft ist einerseits dadurch zu erklären, daß die Zahl der Wasserstoffionen des Elektrolyten verringert, und die der Zinkionen erhöht wird, andrerseits dem Umstand zuzuschreiben, daß sich zwischen dem am Kupfer adhärierenden Wasserstoff und den von dem negativ geladenen Zink abgestoßenen SO_4-ionen eine Anziehung geltend macht, durch welche eine dem Strom entgegengesetzt gerichtete elektromotorische Kraft erregt wird. Zur Verringerung der Klemmenspannung trägt endlich auch die Zunahme des Widerstandes im Element bei, da die Kathode wegen der entstehenden Gasschicht den ankommenden Wasserstoffionen nicht mehr hinreichend große Metallflächen darbieten kann, um in einem dem Lösungsdrucke des Zinks entsprechenden Grade die Entladung der Wasserstoffionen zu ermöglichen.

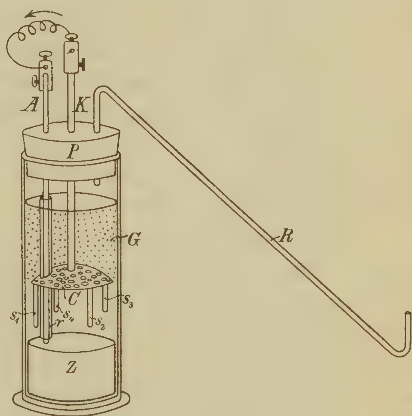


Fig. 62.

Noch ausführlicher und in größerem Maßstabe werden die Erscheinungen der Polarisation galvanischer Elemente durch den Apparat Fig. 62 erläutert. Auf dem Boden des Gefäßes *G* (6 × 18 cm) befindet sich ein zylindrischer, aus reinem Zink gegossener und amalgamierter Kolben *Z*, in welchem der Zinkstab *A* eingeschraubt ist. *C* ist eine siebartig

durchlöcherte, nach oben gewölbte Kupferplatte. An diese sind nach unten die Kupferstäbchen s_1, s_2, s_3 und s_4, und nach oben der Kupferstab K angenietet. Das Gefäß G ist, nachdem es mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 12) gefüllt ist, mit dem Gummipfropfen P dicht zu verschließen. Durch die Durchbohrungen desselben sind die Stäbe A und K sowie die Gasentbindungsröhre R geschoben. Verbindet man nun A und K durch einen Schließungsbogen, in welchen mittels eines Umschalters ein weniger empfindliches Galvanoskop eingeschaltet ist, so erweist sich nach dem Nadelausschlag K als positiver Pol, und während der Elektrolyt zwischen Z und C vollkommen klar bleibt, erscheint er oberhalb C infolge der nur von C aufsteigenden Wasserstoffbläschen deutlich getrübt. Die allmähliche Schwächung des Stromes erkennt man sowohl daran, daß die Nadel, wenn auch langsam, zurückgeht, als auch daran, daß die in je 5 Minuten aus R entweichenden Gasmengen, die man in einem graduierten Zylinder auffängt, abnehmen.

Wenn man ferner die Elektrode C wiederholt hebt und senkt, wobei ein Kontakt mit A durch die über A geschobene Glasröhre r vermieden wird, so wird die Polarisation durch Loslösung der Wasserstoffbläschen größtenteils beseitigt, was sich sogleich an der Nadel des Galvanoskops und der Anzahl der aufgefangenen Gasbläschen zu erkennen gibt. Auch kann man dadurch, daß man die Kathode C höher oder tiefer einstellt, den inneren Widerstand der Kette bedeutend vermehren oder vermindern, und dementsprechend variieren die Nadelausschläge und die aufgesammelten Gasvolumina (5 bis 15 cm^3 in je 5 Minuten). Man kann auf diese Weise die durch das Ohmsche Gesetz bestimmte Abhängigkeit der Stromstärke von dem Widerstand, sowie die auch innerhalb einer Stromquelle bestehende Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes, wenngleich nur annähernd, demonstrieren. Drückt man endlich den Stab K so weit herab, daß die Stäbchen r den Zinkkolben berühren, so sind die entbundenen Wasserstoffmengen am größten, und die Nadel kehrt infolge des Kurzschlusses auf Null zurück. Diese Phase des Versuchs erläutert gleichzeitig das bei der technischen Verwendung galvanischer Elemente wohl in Betracht kommende Verhalten des reinen und unreinen

Zinks gegen Säuren, denn es wird bewiesen, daß das Zink, welches im reinen Zustand bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnter Schwefelsäure, abgesehen von dem ersten Moment des Eintauchens, unlöslich ist, sich darin (auch bei offener Kette) fortdauernd lösen muß, wenn es innerhalb des Elektrolyten mit Spuren eines anderen Metalles in Berührung kommt oder damit gemengt ist.

Die bei den verschiedenen Stellungen der Kathode *C* entwickelten Wasserstoffmengen lassen sich noch schneller abschätzen, wenn man die Röhre *R* durch ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr ersetzt und dieses mit dem Manometer verbindet. Es genügt dann, die Steighöhen desselben nach Verlauf einer halben Minute abzulesen.

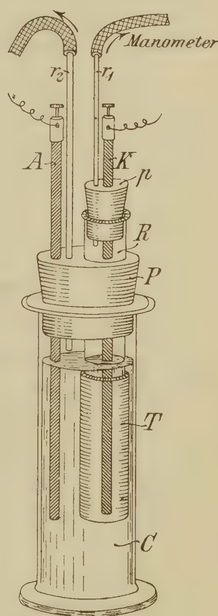


Fig. 63.

Will man besonders dartun, daß sich der Wasserstoff nur an der Kathode entwickelt, so schließe man letztere in eine Tonzelle *T* (Fig. 63) ein. Dieser ist der Glasaufsatz *R* aufgekittet, dessen Pfropfen *p* außer *K* noch das Röhrchen r_1 trägt. Die Zinkanode *A* ist nebst *R* und dem Röhrchen r_2 in dem Pfropfen *P* befestigt, der den Zylinder *C* verschließt. Der ganze Apparat wird mit verdünnter Schwefelsäure (1:100) gefüllt. Wird der Stromkreis mit dem großen Galvanoskop geschlossen, so geht der Nadelausschlag des letzteren bald vom Teilstrich 8 auf 6 herunter. Die beiden Manometer des Thermoskops, die mit den Röhrchen r_1 und r_2 verbunden sind, zeigen, daß der Wasserstoff nur an der Kathode erscheint. Bei Kurzschluß steigt die Flüssigkeit des ersten Manometers pro Minute um 2,5 cm. Wenn freilich (bei Einschaltung des Galvanoskops) das Element 10 Minuten lang tätig ist, so nimmt man auch am zweiten Manometer ein Steigen wahr, ohne daß sich Wasserstoff am Zink bemerken ließe. Diese als elektrische Endosmose bezeichnete Erscheinung die der Apparat gleich-

zeitig vorzuführen geeignet ist, besteht darin, daß der Elektrolyt aus der Tonzelle T in den Anodenraum gedrückt wird. Eine sichere Erklärung hierfür ist noch nicht gegeben.

Der während des Stromdurchganges eintretende Zinkverlust läßt sich direkt mittels der Wage feststellen, wenn man für den Apparat Fig. 8 die Zelle Z mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 12) füllt, die Platte P_1 durch eine amalgamierte Zinkplatte (2×7 cm) ersetzt und die Kupferplatte P_2 durch einen Widerstand von etwa 20 Ohm mit der Schraube S verbindet Nach wenigen Minuten hebt sich der Wagebalken, an welchem die Zinkplatte hängt.

In den nach dem Typus des Daniellschen Elementes $Zn / ZnSO_4 / CuSO_4 / Cu$ zusammengesetzten Ketten treten bei mäßiger Stromentnahme keine weiteren Veränderungen ein, als daß sich durch die Ionisierung des Zinks und Entionisierung der Kupferionen die Konzentrationen der Elektrolyten etwas ändern. Derartige Ketten sind unpolarisierbar, und ihre elektromotorische Kraft ist innerhalb weiter Grenzen konstant. Da ferner ein durch dieselben in umgekehrter Richtung geschickter, dem entnommenen gleicher Strom den ursprünglichen Zustand wiederherstellt, so sind die Daniellschen Ketten auch reversibel.

Anders verhält es sich mit den Ketten nach der Art der oben beschriebenen Kette $Zn/H_2SO_4/Cu$. Hier wird infolge der Lösung des Zinks und der Wasserstoffentbindung nicht allein der Elektrolyt, sondern auch die Ableitungselektrode wesentlich verändert. Die Ketten sind inkonstant und auch irreversibel, und zwar letzteres deshalb, weil ein dieselben in umgekehrter Richtung passierender Strom den ursprünglichen Zustand nicht wiederherstellt. Die Nernstschen Gleichungen lassen sich zur Ermittlung der elektromotorischen Kraft nicht mehr direkt benutzen. Immerhin finden doch die allgemeinen Prinzipien der Drucktheorie auch auf diese Ketten Anwendung, wenn es gilt, die Entstehung des galvanischen Stromes zu erklären.

Es sei daran erinnert, daß die ersten galvanischen Elemente, insbesondere die Voltasche Säule, die aus angefeuchteten Pappscheiben, Zink- und Kupferplatten aufgebaut wurde, dieser Klasse der irreversiblen und inkonstanten Ketten angehörten.

§ 2. Irreversible, konstante Ketten mit flüssigen Depolarisatoren.

Die inkonstanten Ketten lassen sich, wenigstens in gewissem Grade, konstant machen, wenn man die von dem Anodenmetall vertriebenen Wasserstoffionen durch Oxydationsmittel zu Wasser oxydiert. Durch derartige Reaktionen wird aber nicht allein die Polarisation überwunden, son-

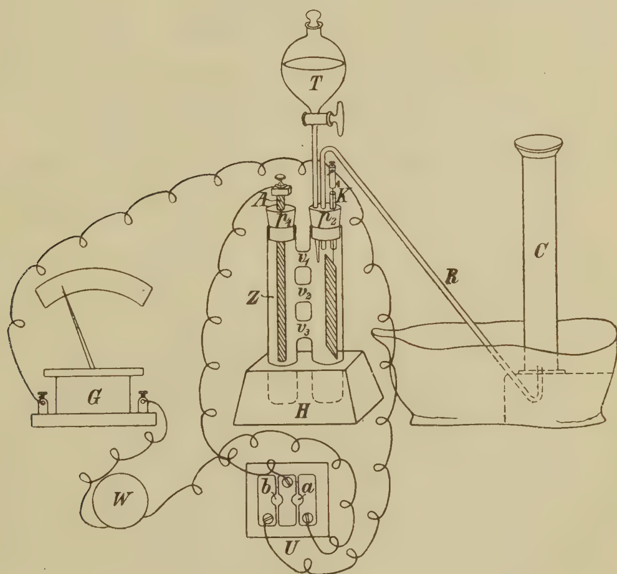


Fig. 64.

dern die elektromotorische Kraft der Ketten wird noch erheblich erhöht, und zwar um so mehr, je lebhafter jene Reaktionen erfolgen.

Durch die Versuchsanordnung Fig. 64 wird die depolarisatorische Wirkung der Chromsäure näher demonstriert. In dem Holzklotz H ist die Zelle Z befestigt, deren beide, 2 cm weite Schenkel durch die Querstücke v_1, v_2 und v_3 kommunizieren. Der eine Schenkel ist mit dem Pfropfen p_1, durch welchen der Stab A aus reinem, amalgamiertem Zink gesteckt

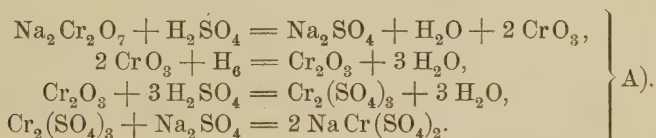
ist, verschlossen. Der Pfropfen p_2 des anderen Schenkels trägt die Platinelektrode *K*, den Hahntrichter *T* und das Gasentbindungsrohr *R*. Nachdem die Zelle *Z* mittels des Trichters *T* ganz mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 8) gefüllt ist, stellt man über die äußere Öffnung des Rohres *R* den mit Wasser gefüllten, engen Zylinder *C* und bringt in der durch die Figur angegebenen Weise die Leitungsdrähte an. Dem kleinen Galvanoskop *G* ist noch eine Widerstandsrolle *W* von etwa 500 Ohm anzuschließen. Der Umschalter *U* ermöglicht die Ein- und Ausschaltung des Galvanoskops, je nachdem man den Stöpsel in das Loch *a* oder *b* steckt. Stöpselt man nun das Loch *a*, so schlägt die Nadel etwa um 7 Teilstriche aus, geht aber bald etwas zurück. Feine Wasserstoffbläschen entwickeln sich an *K*. Setzt man jetzt den Stöpsel in *b* ein, schaltet also das Galvanoskop nebst dem Widerstand *W* aus, so sind die Gasmengen so groß, daß im Zylinder *C* pro Minute zirka 15 Gasblasen aufsteigen. Nach einigen Minuten schalte man das Galvanoskop wieder ein. Infolge der Polarisation schlägt die Nadel jetzt nur noch um 5 Teilstriche aus.

Man lasse aber hierauf aus der Spitze des Trichters *T* ungefähr 15 cm³ wäßrige, konzentrierte Chromtrioxydlösung (1 : 1) ausfließen, die sich in beiden Schenkeln der Zelle verbreitet. Die Wasserstoffentwickelung hört sofort auf. Die Nadel schlägt bis auf Teilstrich 12 aus. Selbst nach $1^1/_2$-stündigem Kurzschluß zeigt die Nadel noch auf 12. Erst nach zweistündigem Kurzschluß stellt sich die Nadel infolge des allmählichen Verbrauchs des Oxydationsmittels auf Teilstrich 10 ein, und nun sind in dem braunschwarz gewordenen Elektrolyten reichliche Mengen von Chromsulfat vorhanden, denn nach Zusatz von Ammoniak wird die Chrombase ausgefällt.

Diese Versuche erläutern das Wesen der Chromsäureelemente, die in der Regel ohne Tonzelle als „Tauchelemente“ gebraucht werden. Sie bestehen aus einem den Elektrolyten enthaltenden Gefäß, in welches die Elektroden aus Zink und Retortenkohle erst vor der Benutzung eingetaucht werden. Am günstigsten wirkt eine Lösung von 12 g Natriumdichromat in 100 g Wasser, welches mit 25 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt ist. Als Depolarisator ist das Natriumsalz der Dichromsäure dem Kaliumsalz vorzuziehen, da ein Aus-

kristallisieren der Chromsalze nicht stattfindet. Die elektromotorische Kraft dieser Kette ist anfangs 1,9 Volt. Der innere Widerstand schwankt je nach den Dimensionen der Zelle und der Dauer des Gebrauchs.

Die chemischen Veränderungen an der Kathode der Chromsäureelemente bestehen in der Oxydation der ankommenden Wasserstoffionen auf Kosten des Sauerstoffs der Chromsäure. Diese wird zu Chromoxyd reduziert, welches sich in der Schwefelsäure zu Chromsulfat löst, und letzteres bildet mit dem Natriumsulfat den Natriumchromalaun. Die Umsetzungsgleichungen würden also lauten:

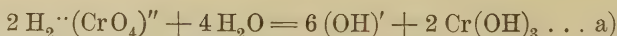


$$\left.\begin{aligned} Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 &= Na_2SO_4 + H_2O + 2\,CrO_3, \\ 2\,CrO_3 + H_6 &= Cr_2O_3 + 3\,H_2O, \\ Cr_2O_3 + 3\,H_2SO_4 &= Cr_2(SO_4)_3 + 3\,H_2O, \\ Cr_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 &= 2\,NaCr(SO_4)_2. \end{aligned}\right\} A).$$

Indessen fragt es sich, wie man die hohe elektromotorische Kraft von 1,9 Volt zu erklären hat, da doch die Potentialdifferenz zwischen Zink und verdünnter Schwefelsäure nur wenig mehr als 0,5 Volt beträgt, und auch durch eine bloße Entladung der Wasserstoffionen an der Kathode kein wesentlicher Potentialsprung erzielt werden kann? Die Erklärung der Potentialerhöhung an einer unlöslichen, von einem Oxydationsmittel umgebenen Elektrode ist durch die Ostwaldsche Theorie[1]) der Reduktions- und Oxydationsketten gegeben. Wie in der Zinnchlorür-Chlorkette (S. 169) auf Grund der Ionisierungstension des Chlors zwischen dem Elektrolyten und der Platinelektrode eine nicht unbeträchtliche Potentialdifferenz in dem Sinne zustande kommt, daß das Platin positiv geladen wird, so übernimmt in der Chromsäurekette der von der Chromsäure zur Verfügung gestellte Sauerstoff die Rolle des Chlors. Je drei Atome Sauerstoff lösen sich aus dem Verband je zweier Chromsäuremolekeln und machen nach der Gleichung

---

[1]) W. Ostwald. Lehrbuch der allgemeinen Chemie. 2. Band. 1. Teil 892. 1893.



$$2\,H_2^{\cdot\cdot}(CrO_4)'' + 4\,H_2O = 6\,(OH)' + 2\,Cr(OH)_3 \;\ldots\; a)$$

unter Zuhilfenahme von vier Wassermolekeln ihr Bestreben geltend, in der Gestalt von Hydroxylionen in den Elektrolyten einzutreten. Hier aber üben sie auf die von den Zinkionen verdrängten Wasserstoffionen eine bedeutende Anziehungskraft aus, um sich mit ihnen zu Wasser zu neutralisieren:



$$6\,(OH)' + 6\,H^{\cdot} = 6\,H_2O \;\ldots.\; b)$$

Da die Gleichung a) im ganzen sechs negative Ladungen erfordert, so werden sechs positive Ladungen von der Kathode aus in den Schließungsbogen befördert, und zwar mit einem Gesamtdruck von 1,9 Volt, denn durch die Tendenz des Sauerstoffs, Hydroxylionen zu bilden,[1]) wird mindestens ein Potentialsprung von 1,4 Volt gewonnen. Jenes Chromhydroxyd der Gleichung a) wird von der Schwefelsäure sofort in Chromsulfat übergeführt:



$$2\,Cr(OH)_3 + 3\,H_2^{\cdot\cdot}(SO_4)'' = 2\,Cr_2^{\cdot\cdot\cdot}(SO_4'')_3 + 6\,H_2O \;\ldots..\; c).$$

Die Summe der Gleichungen a), b) und c) liefert dasselbe Resultat wie die Gleichungen A). Aber sie geben einen befriedigenden Einblick in die Ionenumladungen und machen die elektromotorische Kraft der Chromsäurekette verständlich.

Ähnlich wie die Chromsäure wirkt in den mit Tonzellen auszustattenden Salpetersäureketten von GROVE und BUNSEN



$$Zn/H_2SO_4\ \text{verd.}/HNO_3/Pt(C)$$

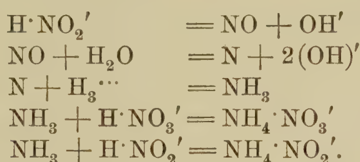
die Salpetersäure als Depolarisator. Auch hier ist die hohe elektromotorische Kraft, welche bei einer Salpetersäure von 52,37% (spez. Gew. 1,33) den Wert von 1,9 Volt hat, nicht durch eine bloße Oxydation der Wasserstoffionen durch den Sauerstoff der Säure bedingt, sondern wiederum auf die Tendenz des Sauerstoffes zur Hydroxylionenbildung zurückzuführen. Solange die Salpetersäure noch reichlich vorhanden ist, verlaufen die Prozesse nach der Gleichung



$$H^{\cdot}NO_3' + H_2O = H^{\cdot}NO_2' + 2\,(OH)'.$$

[1]) Vergl. S. 206 bis 209.

Die entstehende salpetrige Säure färbt den Depolarisator grün. Je länger dieser jedoch benutzt wird, um so mehr sinkt die elektromotorische Kraft, denn um so schwächer wird das Vermögen der Säure, Sauerstoff abzugeben, und um so mehr müssen sich die Wasserstoffionen direkt an der Kathode entladen, scheiden sich aber bei einem gewissen Minimum der Säurekonzentration noch nicht in Gasform ab, sondern werden mit dem Stickstoff zu Ammoniak verbunden, welches einen Teil der noch freien Säure zur Erzeugung von Ammoniumsalz in Anspruch nimmt. Also:



$$H^{\cdot}NO_2{}' = NO + OH'$$
$$NO + H_2O = N + 2(OH)'$$
$$N + H_3{}^{\cdot\cdot\cdot} = NH_3$$
$$NH_3 + H^{\cdot}NO_3{}' = NH_4{}^{\cdot}NO_3{}'$$
$$NH_3 + H^{\cdot}NO_2{}' = NH_4{}^{\cdot}NO_2{}'.$$

Schließlich erscheinen Wasserstoffbläschen an der Kathode, und nun beträgt die elektromotorische Kraft der Kette tatsächlich nur wenig mehr als 0,5 Volt.[1])

Die an der Kathode dieser Ketten nach und nach eintretende Desoxydation der Salpetersäure läßt sich durch die Elektrolyse der letzteren im **U**-Rohr (Fig. 15) leicht verfolgen, da ja unter diesen Bedingungen der Säure an der Kathode Wasserstoffionen zugeführt werden. Man schalte zwei solcher **U**-Röhren, welche zur Hälfte mit Salpetersäure von 52,37 $^0/_0$ (spez. Gew. 1,33) bezw. von 19,45 $^0/_0$ (spez. Gew. 1,115) gefüllt sind, nebst einer Batterie von 10 Akkumulatoren hintereinander. In beiden Röhren ist im Anodenschenkel naturgemäß Sauerstoff nachweisbar. Im Kathodenschenkel der ersten Röhre bleibt die Elektrode gasfrei, aber rote Dämpfe von Stickstoffdioxyd, die von dem aus der Säure entwichenen Stickstoffoxyd herrühren, füllen die Atmosphäre des Rohres an, und nach Verlauf von 30 Minuten zeigt der Elektrolyt die für salpetrige Säure charakteristische grüne Farbe. Dagegen macht sich an der Kathode der zweiten Röhre sehr bald Wasserstoff bemerkbar, und nachdem man die Säure der

---

[1]) Vergl.: Ihle, Ztschr. für physik. Chemie **19**, 572—576. 1896.

selben mit Kalilauge alkalisch gemacht hat, tritt auf Zusatz von NESSLERschem Reagens eine kräftige Ammoniumreaktion ein, wie es obige Gleichungen erwarten lassen.

§ 3. Irreversible, konstante Ketten mit festen Depolarisatoren.

Der Apparat Fig. 65 gestattet, mehrere Oxydationsmittel in festem Zustand nacheinander behufs der Depolarisation an die Kathode zu bringen. In dem unteren Tubus des in einem Ring befestigten Gefäßes *G* befindet sich der Pfropfen *P*, durch welchen der Leitungsdraht *A* der 6 cm breiten, horizontalen Kupferscheibe *C* gesteckt ist. Auf *C* wird das 3,5 cm weite und 1 cm hohe Glasschälchen *S* gesetzt. Auf dem Boden desselben ruht die Platinscheibe *D*, deren Leitungsdraht *K* mittels einer Klemme vertikal gehalten wird. Wird nun das Gefäß *G* mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) so weit gefüllt, daß das Niveau $^1/_2$ cm über dem Rande des Schälchens *S* steht, so zeigt die Nadel des in den Stromkreis eingeschalteten kleinen Galvanoskops anfangs einen Ausschlag von etwa 8 Teilstrichen. Sie geht in kaum 2 Minuten fast auf Null zurück. Dagegen schlägt sie, sobald man kleine Mengen folgender fester Oxydationsmittel, die man mittels Siegellack an das eine Ende von Glasstäben befestigt, der Reihe nach mit der Platinplatte *D* in Berührung bringt, kräftig aus und nimmt sehr bald nach dem Verbrauch bezw. nach der Entfernung dieser Substanzen die Nulllage wieder ein:

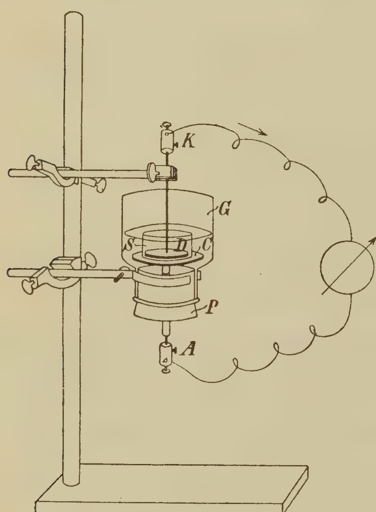


Fig. 65.

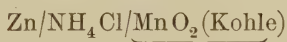
1) kleine Mengen von Goldchlorid, Quecksilberchlorid, Eisenchlorid und Silbernitrat, die nur einen Moment an die Platte *D* anzudrücken sind,

2) einen 1 cm^3 großen, aus einem Gemisch von Kohle und Braunstein bestehenden Würfel, der nach der jodometrischen Analyse 6,6 % disponiblen Sauerstoff bezw. 35,7 % MnO_2 enthielt,
3) Kristalle von Kaliumpermanganat (der Strom ist sogar stark genug, einen Wecker in Tätigkeit zu setzen),
4) einen 1 cm^3 großen, aus der Superoxydplatte eines Böseschen Akkumulators geschnittenen Würfel mit einem Gehalt von 3,3 % disponiblem Sauerstoff bezw. 52 % PbO_2.

Diese Versuche beweisen wiederum deutlich, daß die den galvanischen Strom erregenden chemischen Vorgänge, welche stets mit Veränderungen der Ionenladungen verknüpft sind, direkt an den Elektroden stattfinden müssen. Die Depolarisatoren der Gruppe 1) wirken in der Weise, daß sich an der Elektrode Kationen entladen, und sich die den letzteren angehörenden Anionen den von der Anode verdrängten Wasserstoffionen zur Verfügung stellen.

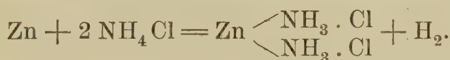
Die festen Oxydationsmittel der Superoxyde des Mangans und Bleis wirken depolarisierend in dem Leclanché-Element bezw. in den Akkumulatoren.

In dem Leclanché-Element



$$Zn/NH_4Cl/\underbrace{MnO_2(Kohle)}$$

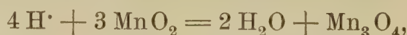
ist, wie in den meisten, bisher behandelten Ketten, das Zink Lösungselektrode. Als Elektrolyt dient eine konzentrierte Salmiaklösung. Das Zink löst sich in der letzteren unter Wasserstoffentwickelung wahrscheinlich nach der Gleichung



$$Zn + 2\,NH_4Cl = Zn{\begin{matrix} \diagup NH_3 \cdot Cl \\ \diagdown NH_3 \cdot Cl \end{matrix}} + H_2.$$

Dieser Vorgang ist für sich experimentell nachweisbar, indem man in einem Gasentbindungskolben ein Gemisch von Salmiak und Zinkstaub, dem man eine kleine Menge Eisenpulver zufügt, mit wenig Wasser übergießt und das Gas, das sich schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich bildet, mittels der pneumatischen Wanne auffängt. Jener Wasserstoff wird

in dem Leclanché-Element durch den Braunstein des Kohlezylinders wahrscheinlich nach der Gleichung:



$$4\,H^{\cdot} + 3\,MnO_2 = 2\,H_2O + Mn_3O_4,$$

welche durch die Erörterungen des nächsten Kapitels verständlich werden wird, oxydiert.

Um die depolarisierende Wirkung des Mangansuperoxyds durch einen besonderen Versuch zu erkennen, befestige man in den Schenkeln eines Hofmannschen U-Rohres (Fig. 66) ein Platinblech *A* und ein Kohlebraunsteinprisma *K*, dessen Zusammensetzung mit derjenigen des obigen Würfels (S. 239) übereinstimmt. Der Apparat ist mit verdünnter Schwefelsäure (1:12) zu füllen. Beim Einleiten des Stromes wird an *A* Sauerstoff entbunden, während von *K* aus, falls der Strom durch Widerstände genügend geschwächt ist, kein Wasserstoff aufsteigt. Wie in der Leclanché-Kette werden hier die Wasserstoffionen von dem Mangansuperoxyd oxydiert. Ist der Strom stärker, so sammelt sich in dem Kathodenschenkel etwas Wasserstoff an. Sein Volumen bleibt aber immer geringer, als das doppelte Volumen des Sauerstoffs im Anodenschenkel.

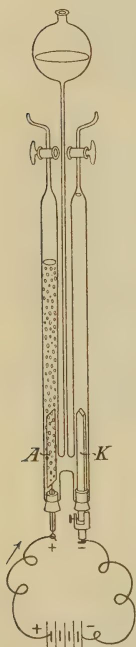


Fig. 66.

Das Depolarisationsvermögen einer Kohle-Braunsteinmasse ist offenbar um so größer, je stärker der Strom sein darf, der eben noch Wasserstoffblasen entbindet, d. h. die Kathode eben polarisiert. Um die Leistungsfähigkeit von Kohle-Braunsteinstäben mit verschiedenem Mangansuperoxydgehalt[1]) zu prüfen, wurden in den Stromkreis des Apparates Fig. 66 noch ein Knallgasvoltameter von der Gestalt des Hofmannschen, mit zwei Platinelektroden versehenen U-Rohres, ein Galvanoskop und ein Regulierwiderstand eingeschaltet. Mittels der beiden letzteren war es möglich, die Stromstärke längere Zeit konstant zu erhalten.

Die Tabelle XXVI gibt eine Übersicht über die Resul-

---

[1]) Solche Elektroden werden angefertigt in Dr. A. Lessings Fabrik galvanischer Kohlen und Apparate in Nürnberg.

Tab. XXVI.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Gehalt an MnO_2	Anfangs erfolgte die Wasserstoffentbindung eben bei	Bei der nahezu konstanten Stromstärke von 0,072 Amp. wurden entwickelt in						In den nächsten 75 Minuten wurden bis zur beginnenden Polarisation entwickelt		
		den ersten 25 Minuten			den folgenden 25 Minuten					
		im Voltameter	im Versuchsapparat	also durch MnO_2 wurden gebunden	im Voltameter	im Versuchsapparat	also durch MnO_2 wurden gebunden	im Voltameter	im Versuchsapparat	bei
0,03 %	0,056 Amp.	12,66 cm^3 H 6,33 cm^3 O	4,59 cm^3 H 5,96 cm^3 O	63,74 % H	12,84 cm^3 H 6,42 cm^3 O	4,60 cm^3 H 6,19 cm^3 O	61,06 % H	9,40 cm^3 H 4,70 cm^3 O	0,50 cm^3 H 4,30 cm^3 O	0,018 Amp.
2,60 %	0,090 Amp.	13,04 cm^3 H 6,52 cm^3 O	2,92 cm^3 H 6,39 cm^3 O	77,66 % H	13,98 cm^3 H 6,99 cm^3 O	4,47 cm^3 H 6,35 cm^3 O	68,03 % H	12,86 cm^3 H 6,43 cm^3 O	0,69 cm^3 H 5,52 cm^3 O	0,024 Amp.
13,00 %	0,120 Amp.	12,60 cm^3 H 6,30 cm^3 O	0,00 cm^3 H 5,30 cm^3 O	100,00 % H	12,90 cm^3 H 6,45 cm^3 O	0,00 cm^3 H 6,36 cm^3 O	100,00 % H	18,38 cm^3 H 9,19 cm^3 O	0,92 cm^3 H 8,96 cm^3 O	0,035 Amp.

tate der Messungen, welche das Wesen eines LECLANCHÉ-Elementes dartun. Die Gasvolumina sind sämtlich auf Normalvolumina reduziert.

Die Zahlen der Kolumnen 2, 5, 8 und 11 zeigen, daß das Depolarisationsvermögen einer Kohle-Braunsteinkathode mit dem Superoxydgehalt, wenn auch nicht direkt proportional, steigt und bei längerem Gebrauch der Kette nach und nach abnimmt. Ferner wird die Tatsache demonstriert, daß das LECLANCHÉ-Element nur für kürzere Dauer einen konstanten Strom liefert, sich aber bei längerer Inanspruchnahme um so leichter polarisiert, je weniger Superoxyd es enthält. Da in den Kohle-Braunsteinzylindern der in der Reichstelegraphie verwendeten Elemente durchschnittlich nur 1,5⁰/₀ MnO_2 vorhanden ist, so darf der einer solchen Zelle zu entnehmende Strom höchstens 0,07 Amp. betragen. Hat man einen stärkeren Strom nötig, so sind mehrere Zellen in Parallelschaltung zu benutzen. Die zuweilen geäußerte Meinung, der Braunsteingehalt der Kohlekathode sei überhaupt überflüssig, ist deshalb unrichtig, da dem Versuch gemäß reine Kohle nicht depolarisiert.

Nach den Kolumnen 4, 7 und 10 der Tabelle XXVI bleibt das Sauerstoffvolumen des Versuchsapparates hinter demjenigen des Voltameters etwas zurück. Dies erklärt sich dadurch, daß das an der Kathode entstehende Mangansulfat in den Anodenschenkel diffundiert und hier wahrscheinlich zu $Mn_2(SO_4)_3$ oder noch höher oxydiert wird, denn tatsächlich nimmt der Elektrolyt an der Anode sehr bald eine rosarote Färbung an.

Die gebräuchlichen LECLANCHÉ-Elemente, deren Kohlekathode in ein Gemenge von Braunsteinkörnern und Retortengraphit eingebettet ist, haben eine elektromotorische Kraft von 1,48 Volt und einen Widerstand von 0,3 bis 0,8 Ohm. Nach dem Typus dieser Elemente sind auch die meisten sogenannten Trockenelemente konstruiert, in denen der Elektrolyt durch eine indifferente Substanz kapillar gebunden und vor dem Eintrocknen in der Regel noch durch einen besonderen Verschluß aus Pech geschützt ist. In den Fällen, wo das Gefäß des Elementes aus Zinkblech gefertigt ist, dient es gleichzeitig als Anode, z. B. beim GASSNERschen Element.

§ 4. Maréchals Aktinometer.

In die Kategorie der Leclanché-Elemente ist auch der als elektrochemisches Aktinometer bezeichnete Apparat von Maréchal[1]) zu rechnen. Das Prinzip desselben demonstriert folgender Versuch. In dem Holzkasten *K* (Fig. 67), welcher durch den Deckel *D* und den Schieber *S* lichtdicht geschlossen werden kann, befindet sich der mit einer 8-prozentigen Kaliumjodidlösung gefüllte, rektanguläre Trog *T*. P_1 und P_2 sind zwei mit den Klemmschrauben *k* und *a* versehene Kupferplatten, von denen die erstere auf besondere Art präpariert ist. Nachdem sie poliert ist, wird sie über dem Bunsenbrenner einige Augenblicke vorsichtig erhitzt, bis sich eine festhaftende, orangerote Schicht von Kupferoxydul gebildet hat. Alsdann wird die eine Fläche mit geschmolzenem Paraffin, die andere mit einer dünnen Gelatinelösung bestrichen. Letztere wird nach dem Trocknen mit einer Malachitgrünlösung (1 : 1000)[2]) imprägniert. Auf die Paraffinschicht befestigt man die blanke Platte P_2 mittels seidener Fäden und senkt beide Platten (P_1 nach vorn gewendet) in den Trog *T* ein, der vor dem Versuch vor Belichtung zu schützen ist. Nach der Verbindung des so vorbereiteten Apparates mit dem kleinen Galvanoskop gibt sich ein schwacher Ausschlag zu erkennen, der aber bald verschwindet. Stellt man nun $^1/_2$ m weit vor dem Apparat eine Magnesium-

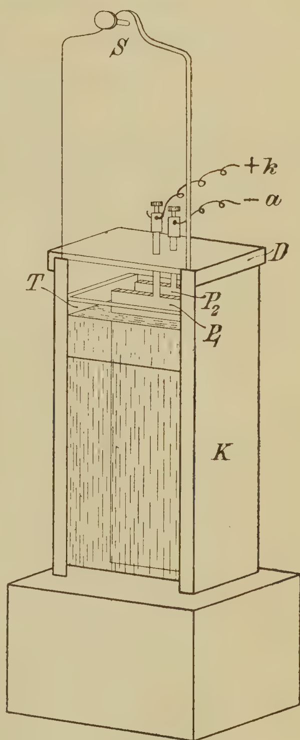


Fig. 67.

[1]) L'éclairage électrique **6**, 445—454, 540—549, 588—590. 1896.

[2]) Diese Lösung dient als Sensibilisator, da sie die wirksamen Lichtstrahlen absorbiert.

lampe auf oder brennt einfach einen Magnesiumstreifen ab, nachdem man zuvor den Schieber S emporgezogen hat, so schlägt die Nadel auf Teilstrich 7 in dem Sinne aus, daß die oxydierte, belichtete Platte Kathode ist. Beim Herunterdrücken des Schiebers nimmt sie die Nulllage wieder ein.

Offenbar veranlaßt das Licht eine derartige chemische Veränderung des Elektrolyten, daß die Bedingungen zur Entstehung des Stromes gegeben sind. Nach der Gleichung



$$K^{\cdot}J' + H_2O = K^{\cdot}(OH)' + H^{\cdot}J'$$

bildet sich infolge der Belichtung Jodwasserstoff. Die Wasserstoffionen des letzteren werden durch die Hydroxylionen, welche der Sauerstoff der Oxydulschicht der Platte P_1 bei Gegenwart des Wassers vermöge seiner Lösungstension zu erzeugen bestrebt ist, oxydiert, während die von P_1 abgestoßenen Jodionen von der blanken Platte P_2 Kupfer lösen. Die Platte P_1 ist daher die Kathode, die Platte P_2 die Anode.

Obige Versuchsanordnung ist, weil sie für Unterrichtszwecke bestimmt ist, so gewählt, daß der Strom nahezu die Maximalstärke hat. Bei schwächeren Konzentrationen des Elektrolyten reagiert das Element, wie ein feineres Galvanometer beweist, sogar auf eine mehrere Meter entfernte Kerzenflamme. Maréchal hat die genaueren Beziehungen der elektromotorischen Kraft seines Apparates zu den maßgebenden Faktoren experimentell ermittelt und ihn daraufhin als Aktinometer in meteorologischen Observatorien und als Photometer für die Beleuchtungstechnik empfohlen. Jedenfalls ist dieser Apparat insofern von großem Interesse, als er ein durch das Experiment leicht zu veranschaulichendes Beispiel dafür bietet, wie die Lichtenergie unter der Vermittelung der chemischen Energie in elektrische Energie übergehen kann.

9. Kapitel.

Die Akkumulatoren.

§ 1. Allgemeines.

Die Idee, durch die Vorgänge der Elektrolyse die Bedingungen für galvanische Elemente zu schaffen, oder mit anderen Worten, die elektrische Energie in Form von chemischer so zu deponieren, daß die letztere nach Bedarf in die erstere wieder übergeführt werden kann, war bereits durch die Gasketten gegeben. Doch konnte dieses Prinzip einer Aufspeicherung von Elektrizität erst dann für die Praxis Verwendung finden, als es gelang, das teure Platin durch ein billiges Metall zu ersetzen, dessen chemischer Charakter es gleichzeitig gestattete, daß der elektrolysierende Strom statt gasförmiger feste Produkte lieferte. Es ist das Verdienst PLANTÉS, in dem Blei das Material erkannt zu haben, welches diesen Anforderungen entspricht. Seine ersten Versuche stammen aus dem Ende der fünfziger Jahre. Im Jahre 1879 hatte er sie soweit gefördert, daß an ihrer praktischen Bedeutung nicht mehr gezweifelt werden konnte. Auf Grund des Patentes von FAURE und der mannigfachen Modifikationen desselben hat sich dann die Fabrikation der Akkumulatoren bis auf den heutigen Tag in so rationeller Weise entwickelt, daß die Elektrotechnik von diesen galvanischen Elementen den ausgibigsten Gebrauch macht. Aber auch in den wissenschaftlichen Laboratorien und den Unterrichtsanstalten haben sie sich so eingebürgert, daß die anderen galvanischen Stromquellen höchstens noch in den Fällen in Betracht kommen, wo sehr schwache Ströme gefordert werden.

Es liegt daher in der Natur der Sache, daß eine reichhaltige Literatur über das Kapitel der Akkumulatoren entstanden ist. An dieser Stelle soll nun das Wesentlichste derselben kurz zusammengefaßt werden, um den Leser einen Einblick in den Charakter dieser Stromquellen zu gewähren und ihn zum Studium größerer Werke vorzubereiten.

Der Konstruktion nach schließen sich die Akkumulatoren

dem Typus der LECLANCHÉ-Elemente an. Die Tröge von rektangulärer Form enthalten mäßig verdünnte, etwa 30-prozentige Schwefelsäure. Als Elektroden dienen Bleiplatten, denen die „aktive Masse" einverleibt ist, und zwar besteht letztere, falls der Akkumulator in völlig geladenem Zustand vorliegt, an der Anode aus porösem Blei, an der Kathode aus Bleisuperoxyd. Die Elektroden des Systems BÖSE,[1]) das sich bisher wohl bewährt hat, sind ganz aus aktiver Masse, die nur von einem Bleirahmen umschlossen ist, zusammengesetzt. Das Bleisuperoxyd derselben leitet den Strom wie ein Metall. In den einfacheren Formen der Akkumulatoren befinden sich drei Platten, nämlich zwei parallel geschaltete Anoden (Bleiplatten) und zwischen diesen eine Kathode (Bleisuperoxydplatte). Die größeren Formen enthalten eine größere Anzahl von Elektroden, die immer so angeordnet sind, daß $n + 1$ Anoden mit n Kathoden abwechseln, und daß die Elektroden jeder Art unter sich durch angelötete Bleistreifen parallel geschaltet sind.

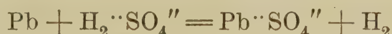
Die chemischen Vorgänge in den Akkumulatoren sind im allgemeinen ersichtlich. Die Bleianode schickt Ionen in den Elektrolyten, und die Wasserstoffionen des letzteren werden vom Bleisuperoxyd oxydiert. Da aber die Ionisierungstendenz des Bleies von der Haftintensität der Wasserstoffionen nur wenig abweicht, also sehr gering ist, so wird die elektromotorische Kraft der Akkumulatoren, die durchschnittlich den hohen Wert von 2 Volt erreicht, vor allem durch das elektrochemische Verhalten des Bleisuperoxyds hervorgerufen werden müssen.

§ 2. Die Vorgänge beim Entladen der Akkumulatoren.

Fig. 68 stellt ein HOFMANNsches U-Rohr dar. *K* ist ein Platinblech, *A* ein aus der Bleiplatte eines BÖSEschen Akkumulators gesägtes Prisma von 1 cm² Querschnitt und 10 cm Länge. Steht ein solches, das ohnehin sehr zerbrechlich ist, nicht zur Verfügung, so ersetze man dasselbe durch einen zylindrischen Bleistab, welcher kurz vor dem Versuch in folgender Weise mit porösem Blei zu versehen ist. Man drücke

[1]) W. A. BÖSE & Co., Berlin SO, Köpenickerstraße 154.

in den Stab sechs tiefe Längsrinnen ein, fülle dieselben mit einem dicken Brei von Mennige und konzentrierter Schwefelsäure aus, befestige ihn mittels zweier Pfropfen axial in einem Bleiblechzylinder und reduziere die dem Stab anhaftende Mennige auf elektrolytischem Wege, indem man den Stab als Kathode und den Bleiblechzylinder als Anode in verdünnte Schwefelsäure (1 : 4) einsenkt und beide 6 bis 8 Stunden der Wirkung von 2 Akkumulatoren aussetzt. Wird nun der Apparat Fig. 68 nach Anbringung der Elektroden und Füllung mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 6) an das kleine Galvanoskop angeschlossen, so erweist sich *A* als Anode. Nach der Gleichung



$$Pb + H_2^{\cdot\cdot}SO_4'' = Pb^{\cdot\cdot}SO_4'' + H_2$$

entsteht Wasserstoff, der am Platinblech *K* aufsteigt. Bei 60 Minuten langem Kurzschluß sammeln sich im Kathodenschenkel etwa 20 cm^3 Wasserstoff an, also eine Menge, die weit geringer ist, als wenn die Bleianode durch eine solche von Zink vertreten würde. Da nur eine kleine Quantität Bleisulfat in der Säure löslich ist, so scheidet sich der größte Teil dieses Salzes in fester Form am Bleistab ab.

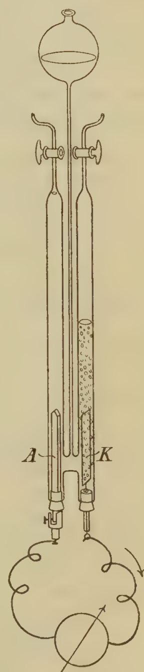


Fig. 68.

Bleibt die durch den Apparat Fig. 68 gebildete Kette kurz nach der Reduktion des Bleistabes einige Zeit offen stehen, so erheben sich langsam Wasserstoffblasen von *A* aus. Dies beweist, daß das poröse Blei während der Reduktion Wasserstoff zu okkludieren vermag. Dieselbe Erscheinung ist auch an den Anoden der frisch geladenen Akkumulatoren zu beobachten und hat hier zur Folge, daß sich die elektromotorische Kraft derselben unmittelbar nach der Ladung auf 2,4 Volt beläuft.

Um die Wirkungsweise der Bleisuperoxydelektrode der Akkumulatoren zu demonstrieren, befestige man in einem Hofmannschen U-Rohr nach Fig. 66 neben der Platinanode *A* ein aus der Kathodenplatte eines Böseschen Akkumulators geschnittenes Prisma von 1 cm^2 Querschnitt und 10 cm Länge. Die Masse desselben enthielt in dem vorliegenden Versuch

51,8 % PbO_2 bezw. 3,3 % verfügbaren Sauerstoff. Hinter diesen Apparat schalte man einerseits noch ein entsprechend konstruiertes HOFMANNsches U-Rohr, dessen Kathode ein Kohlebraunsteinprisma mit 35,7 % MnO_2 bezw. 6,6 % verfügbarem Sauerstoff ist, andrerseits ein HOFMANNsches U-Rohr mit einer Platinblechanode und einer Kohlekathode ein. Werden nun diese drei mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 6) gefüllten Apparate mit einer Batterie von 20 Akkumulatoren verbunden, so entwickeln sich nach 12 Minuten an den Platinanoden gleich große Mengen Sauerstoff, nämlich 31 cm^3. Von der Kohlekathode steigen demnach 62 cm^3 Wasserstoff auf. Die an der Kohlebraunsteinkathode entbundene Wasserstoffmenge beträgt 41 cm^3. Dagegen zeigt sich der Schenkel der Bleisuperoxydkathode vollkommen gasfrei. Folglich besitzt das Bleisuperoxyd ein viel stärkeres Depolarisationsvermögen als das Mangansuperoxyd. Während sich jenes Kohlebraunsteinprisma schon bei einem Strom von 0,063 Amp. polarisiert, vermag ein Bleisuperoxydprisma obiger Größe sogar einen Strom von 4 Amp. auszuhalten, ohne daß Wasserstoff frei wird, d. h. ohne daß die elektromotorische Kraft eines Akkumulators mit Platten von entsprechender Größe durch die Polarisation geschwächt wird. Dies ist im allgemeinen auch die maximale Stromintensität, bei welcher man einen Akkumulator mit nur drei Elektroden von etwa 12×18 cm Oberfläche auf einige Zeit entladen darf. Jedoch kann sich dieses Maximum bei gehöriger Größe oder Anzahl der Elektroden sogar auf 20 Amp. belaufen.

Vergleicht man das Verhalten der Kohlebraunstein- und Bleisuperoxydkathoden, so muß es sehr auffallen, daß die letzteren trotz ihres geringeren Gehaltes an verfügbarem Sauerstoff weit kräftiger depolarisierend wirken, und daß die elektromotorische Kraft der Akkumulatoren derjenigen der LECLANCHÉ-Elemente bei weitem überlegen ist. Die Erklärung dieses außerordentlichen Vorzugs der Akkumulatoren hat LIEBENOW[1]) durch eine Theorie erbracht, welche auf verschiedenen Wegen durch die Arbeiten andrer Forscher bestätigt ist. LIEBENOW nimmt an, daß das feste Bleisuperoxyd in

[1]) Ztschr. für Elektrochemie 2, 420—422. 1895/96.

verdünnter Schwefelsäure eine hohe Tendenz besitzt, die zweiwertigen Anionen PbO_2'' zu bilden, so daß die Elektrode ein starkes positives Potential erhält. Auch das Jod lieferte ja ein Beispiel dafür, daß ein fester Körper in Anionenform in den Elektrolyten eintreten kann (S. 172). Das wirkliche Bestehen der PbO_2-ionen wird übrigens auch durch die Existenz der löslichen Salze der Säure $H_2^{\cdot\cdot}PbO_2''$ gefordert, in denen der Wasserstoff durch Kalium oder Natrium vertreten ist. Die an der Kathode der Akkumulatoren beim Entladen sich abspielenden Vorgänge bestehen nun nach LIEBENOW zunächst darin, daß mit großer Vehemenz die Anionen PbO_2'' von der Superoxydplatte in den Elektrolyten getrieben werden. Hier wirken sie anziehend auf die von der Bleiplatte verdrängten Wasserstoffionen und oxydieren dieselben zu Wasser:



$$PbO_2'' + H_2^{\cdot\cdot} = H_2O + PbO.$$

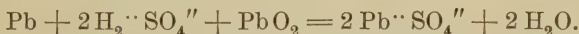
Das PbO aber geht mit der Schwefelsäure nach der Gleichung:



$$PbO + H_2^{\cdot\cdot}SO_4'' = H_2O + Pb^{\cdot\cdot}SO_4''$$

sofort in Bleisulfat über, welches sich allmählich, da es wegen seiner geringen Löslichkeit in der Schwefelsäure nur in beschränktem Maße bestehen kann, an der Kathode in fester Form ausscheidet.

Faßt man die Vorgänge, wie sie an den beiden Elektroden der Akkumulatoren beim Entladen stattfinden, zusammen, so ergibt sich:



$$Pb + 2\,H_2^{\cdot\cdot}SO_4'' + PbO_2 = 2\,Pb^{\cdot\cdot}SO_4'' + 2\,H_2O.$$

Für je 1 Grammatom Pb der Anode und je 1 Grammmolekel PbO_2 der Kathode, die in Sulfat verwandelt werden, müssen $2 \times 96\,500$ Coul. den Stromkreis passieren. Wie man sieht, nimmt bei fortgesetztem Gebrauch der Akkumulatoren die Menge der aktiven Massen und die der Schwefelsäure ab, und da sich mit dem Konzentrationsgrad der letzteren ihr spezifisches Gewicht verringert, so kann man an dem Stand eines in den Elektrolyten eingesenkten Aräometers ungefähr beurteilen, welche Elektrizitätsmengen einem Akkumulator bereits entnommen sind, und welche er noch enthält.

Die hohe elektromotorische Kraft und Konstanz der Akkumulatoren wird ferner durch die Versuchsanordnung Fig. 69 dargetan, bei welcher die Vorgänge an der Anode und Kathode zugleich zur Geltung kommen. In dem einen Schenkel der mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) gefüllten Zelle *Z*, welche dieselbe Form wie im Apparat Fig. 64 hat, ist der oben beschriebene zylindrische Bleistab *A* luftdicht befestigt, während in dem den anderen Schenkel verschließen-

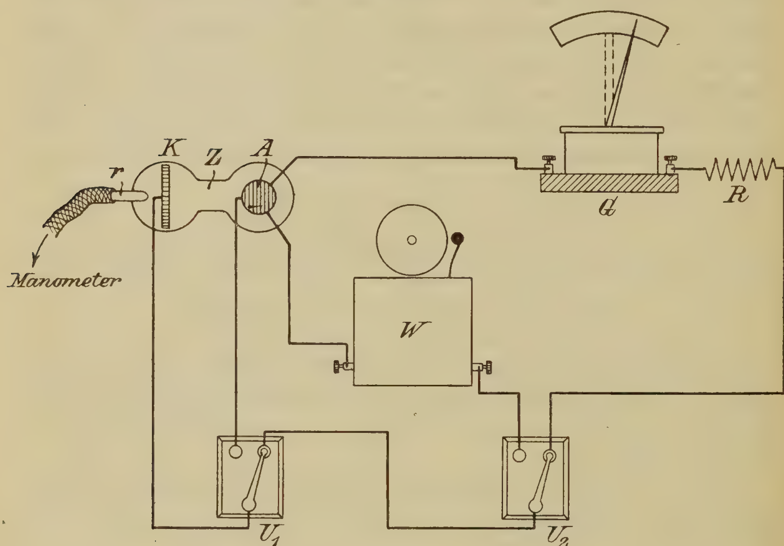


Fig. 69.

den Pfropfen die platinierte Platinelektrode *K* nebst einem rechtwinklig gebogenen Röhrchen *r*, welches mittels eines Schlauches mit einem Manometer des Looserschen Doppelthermoskops verbunden wird, angebracht ist. Der Umschalter U_1 ermöglicht einerseits den Kurzschluß der Zelle *Z*, andrerseits mittels des zweiten Umschalters U_2 den Anschluß der Zelle sowohl an den Wecker *W*, als an das große, mit dem Widerstand *R* von 100 Ohm versehene Galvanoskop *G*. Das Element $Pb/H_2SO_4/Pt$ vermag den Wecker *W* nicht in Tätigkeit zu setzen. Die Nadel des Galvanoskops bewegt sich nur auf Teilstrich 2, und während dasselbe eine Minute an-

geschlossen bleibt, steigt das Manometer infolge der Wasserstoffentwicklung um 1 cm. Das Manometer steigt in der nämlichen Zeit bei Kurzschluß um 13 cm, und wird hierauf *Z* wieder mit *G* verbunden, so schlägt die Nadel nur noch auf Teilstrich 1 aus. Nunmehr ersetze man *K* durch eine Bleiplatte, welche in eingravierten Längsrinnen eine gewisse Menge Bleisuperoxyd enthält. Letzteres wurde dadurch erzeugt, daß man die Platte, nachdem die Rinnen mit dem Gemisch von Mennige und konzentrierter Schwefelsäure ausgefüllt waren, als Anode der Wirkung der Elektrolyse der Schwefelsäure etwa 10 Stunden lang aussetzte. Wird jetzt die Verbindung der Zelle *Z* mit dem Wecker hergestellt, so schlägt derselbe kräftig an, während ihn ein Leclanché-Element wenig beeinflußt. Die Nadel des Galvanoskop bewegt sich auf Teilstrich 9. Eine Gasentwicklung macht sich erst infolge längeren Kurzschlusses bemerkbar. Dauert letzterer nur 1 Minute, so bleibt das Manometer fast unverändert, und wird hierauf kurze Zeit das Galvanoskop wieder angeschlossen, so erstreckt sich der Ausschlag wie vorher auf Teilstrich 9. Während eines 5 Minuten anhaltenden Kurzschlusses wird die Flüssigkeit des Manometers um 2 cm gehoben, es erfolgt also eine schwache Polarisation, so daß bei der Verbindung mit dem Galvanoskop die Nadel sich auf Teilstrich 6 einstellt. Läßt man jedoch den Akkumulator 10 Minuten offen stehen, so hat er sich so weit „erholt", daß der Nadelausschlag 8 Teilstriche beträgt. Da die Superoxydschicht auf der Kathode nur gering ist, so darf man an dieselbe keine höheren Ansprüche stellen.

§ 3. Die Vorgänge beim Laden der Akkumulatoren.

Die elektromotorische Kraft eines Akkumulators wird nach längerem Gebrauch desselben geschwächt. Ist sie auf 1,8 Volt gesunken, so fällt sie bei weiterer Stromentnahme rapid ab. Ein großer Teil der aktiven Massen beider Elektroden ist in Sulfat verwandelt. Der Akkumulator ist erschöpft.

Die Akkumulatoren sind aber nicht bloß konstante, sondern auch reversible Ketten, denn die Konstruktion derselben gestattet es, durch Einführung eines umgekehrt ge-

richteten Stromes die Prozesse der Entladung an beiden Elektroden rückgängig zu machen. Beim Laden wird an der Bleielektrode die Sulfatschicht zu Blei reduziert und an der andern Elektrode zu Superoxyd oxydiert.

Folgender Versuch veranschaulicht das Laden eines Akkumulators, sowie insbesondere auch die Formierung desselben nach dem früheren PLANTÉschen Verfahren, von welchem die neueren Verfahren im Prinzip nicht wesentlich abweichen. Fig. 70 stellt einen Glastrog dar, der mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) gefüllt ist. In den Rinnen der schmalen Seitenwände desselben sind die Bleiplatten P_1, P_2 und P_3 so angebracht, daß sie leicht herausgehoben werden können. Sie sind mit einer dünnen Schicht Bleisulfat überzogen, wenn sie, nachdem sie mittels einer Stahldrahtbürste vollständig gereinigt waren, der Wirkung der Säure mehrere Stunden ausgesetzt wurden. In solchem Zustand ist die Zelle natürlicherweise stromlos. Die Platten P_2 und P_3 sind untereinander verbunden. An sie wird mittels der Klemmschraube k der negative Pol einer aus zwei Akkumulatorenzellen bestehenden Ladungsbatterie angelegt. Der positive Pol der letzteren wird an die Klemmschraube a der Platte P_1 befestigt. Nach etwa 20 Minuten langem Stromdurchgang zeigt sich die Platte P_1 beiderseits von einer tiefbraunen Superoxydschicht bedeckt, während die Platten P_2 und P_3 infolge der Reduktion des Bleisulfats, sowie durch die Okklusion des Wasserstoffs mattgrau erscheinen. Schon nach jener kurzen Dauer der Ladung ist der Strom der Zelle kräftig genug, um einen Wecker in Bewegung zu setzen. Er reicht sogar aus, verdünnte Schwefelsäure zu zerlegen. Fertigt man sich mindestens drei solcher Zellen (Fig. 70) an und ladet und entladet sie wiederholt, so läßt sich zeigen, daß die Strommengen, die sie bis zur Er-

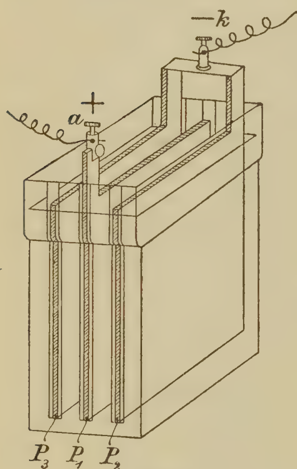


Fig. 70.

schöpfung liefern, mit jedem Mal wachsen. Die Gasmengen nämlich, welche sich beim Entladen am Knallgasvoltameter ergeben, oder die Anzahl der Minuten, innerhalb deren ein Glühlämpchen von etwa 5 Volt brennt, nehmen um so mehr zu, je öfter jene Ladung und Entladung vor sich gegangen ist, je mehr also die Mengen der aktiven Massen zugenommen haben.

Die Vorgänge an den Elektroden während des Ladens pflegt man durch die Gleichung:



$$2\,Pb^{\cdot\cdot}\,SO_4'' + 2\,H_2O = Pb + 2\,H_2^{\cdot\cdot}\,SO_4'' + Pb\,O_2$$

auszudrücken. Ein Teil des Bleisulfats ist im Elektrolyten gelöst. An der mit dem negativen Pol der ladenden Batterie verbundenen Platte scheiden sich Bleiionen ab. Neue Mengen Sulfat lösen sich, und die Neutralisation der Bleiionen wiederholt sich. Die disponiblen SO_4-ionen wandern zur anderen Elektrode, die mit dem positiven Pol des Ladungsstromes verbunden ist. Hier werden für jedes ankommende SO_4-ion zwei Wasserstoffionen gebildet, indem ein Bleiion seine positiven Ladungen an den Wasserstoff einer Wassermolekel abgibt und sich mit dem Sauerstoff des letzteren zu $Pb\,O$ vereinigt. Zugleich aber werden auf Kosten des Ladungsstromes für das noch überschüssige SO_4-ion (siehe obige Gleichung) zwei andere Wasserstoffionen aus einer zweiten Wassermolekel geschaffen, deren Sauerstoff jenes $Pb\,O$ zu $Pb\,O_2$ ergänzt. Demnach wird an der einen Elektrode (unter Verbrauch zweier negativer Ladungsmengen) Blei reduziert, an der anderen (unter Verbrauch zweier positiver Ladungsmengen des ladenden Stromes) Blei oxydiert, und gleichzeitig werden zwei Molekeln Säure frei, wodurch die Konzentration des Elektrolyten allmählich wieder wächst. Ist schließlich das Sulfat an beiden Elektroden in aktive Masse umgewandelt, so ist die Ladung beendet, und bei weiter fortgesetzter Ladung würden unnützerweise Wasserstoff und Sauerstoff entwickelt werden. Wenn die Intensität des ladenden Stromes in Anbetracht der Dimensionen des Akkumulators zu groß ist, so tritt die Gasentwicklung auch schon vor völlig beendeter Ladung ein, da zu jenen Umsetzungen nicht die erforderliche Zeit geboten wird. Natürlich wird hierdurch ebenfalls ein Verlust von Elektrizität herbeigeführt.

In der Technik wird das Laden der Akkumulatoren mit

Dynamomaschinen ausgeführt, und zwar womöglich zu einer Zeit, wo jene anderwärts nicht in Anspruch genommen sind. Zum Laden einer kleinen Zahl von Akkumulatoren, die als Stromquelle beim Experimentieren dienen sollen, sind vielfach die GÜLCHERschen Thermosäulen empfohlen worden. Anstatt der letzteren sind auch die in der Reichstelegraphie verwendeten und zu einem mäßigen Preis zu beschaffenden DANIELL-Elemente des Systems KRÜGER brauchbar. Dieselben sind, wie Fig. 71 zeigt, konstruiert. Das Gefäß *g* von 1 Liter Inhalt enthält als Anode einen dickwandigen Zinkring *Zn*, der mittels dreier Zapfen auf dem Rande des Gefäßes hängt. *P* ist eine als Kathode dienende Bleiplatte, in welche der Bleistab *s* eingegossen ist. Man füllt das Gefäß mit Wasser, löst darin ungefähr 20 g Zinksulfat auf und bringt dann auf den Boden etwa 100 g Kupfersulfatkristalle. Die so vorgerichteten Zellen kombiniert man in entsprechender Weise zu einer Batterie, die man in einem Schrank ruhig stehen lassen muß, damit eine Mischung der Salzlösungen möglichst vermieden wird. Die elektromotorische Kraft eines derartigen Kupferelementes ist nach einigen Stunden 1 Volt, bleibt mehrere Wochen konstant und sinkt dann auf 0,95 Volt.

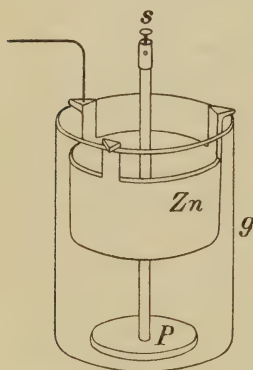


Fig. 71.

Je nach der Konzentration der Lösungen beträgt der innere Widerstand 3 bis 8 Ohm. Daher ist die Intensität des zu entnehmenden Stromes gering, schwankt aber, selbst im Verlauf mehrerer Monate, nur innerhalb enger Grenzen, wenn man die nötigen Mengen Kupfervitriol hinzufügt. Die Zinkringe halten längere Zeit aus. Mittels eines Kontaktes schließt man diese Batterie der KRÜGER-Elemente an die zu ladenden Akkumulatoren an und schaltet sie nach etwa stattgefundener Benutzung des Akkumulatorstromes sogleich wieder ein, um weiter zu laden.

Folgendes Beispiel möge erläutern, wie man etwa die Schaltung einer solchen Ladungs- und einer Akkumulatorenbatterie vornehmen könnte. Es seien 8 Akkumulatorenzellen

mit 36 KRÜGER-Elementen zu laden. Je 12 der letzteren schließe man hintereinander zu einer Reihe und kombiniere die drei Reihen parallel. Die Akkumulatoren ordne man zu je vier hintereinander, verbinde beide Reihen parallel und lege die Pole der Ladungsbatterie an, wie es Fig. 72 zeigt.

Ist die elektromotorische Kraft eines KRÜGER-Elementes 1 Volt, und sein innerer Widerstand 5 Ohm, und setzt man die elektromotorische Gegenkraft eines Akkumulators gleich 2,2 Volt, so liefert die Ladungsbatterie, wenn man von dem geringen Widerstand der Akkumulatoren absieht, einen Strom von der Intensität

$$i = \frac{12 - 2,2 \times 4}{12 \times 5 : 3} = 0,16 \text{ Amp.}$$

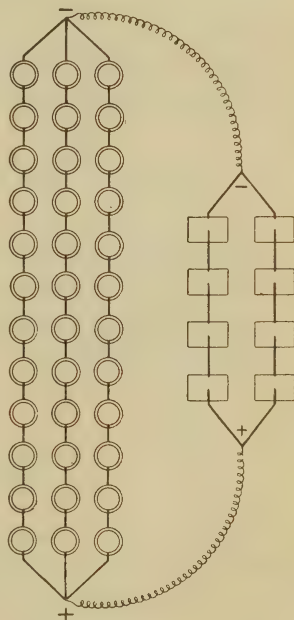


Fig. 72.

Wenn nun die Kapazität (S. 257) eines Akkumulators 40 Ampère-Stunden beträgt, so sind wegen der Parallelschaltung der beiden Akkumulatorenreihen von der Ladungsbatterie 80 Ampère-Stunden zu leisten. Demnach wird die Akkumulatorenbatterie in 80/0,16 = 500 Stunden geladen sein. Das Beispiel zeigt deutlich, daß die Akkumulatoren im wahren Sinne des Wortes Aufspeicherungsvorrichtungen sind. Denn langsam sammelt sich in ihnen die elektrische Energie an, läßt sich aber daraus beliebig wieder entnehmen, sowohl in geringen als auch in größeren Quantitäten, die sich im vorliegenden Fall auf 72 Volt-Amp., wenigstens für kürzere Zeit, belaufen dürften. Da ferner 1 Amp. während einer Stunde 1,181 g Kupfer ausscheidet, also 4,651 g krystallisiertes Kupfersulfat und 1,213 g Zink verbraucht werden, so konsumiert die Ladungsbatterie während der Dauer der Ladung $3 \times 80/3 \times 12 \times 0,004651 = 4,5$ kg Kupfersulfat und 1,2 kg Zink.

Bedeutet allgemein

- m die Zahl der KRÜGER-Elemente,
- e deren elektromotorische Kraft,
- w den inneren Widerstand eines derselben,
- p die Zahl der hintereinander geschalteten KRÜGER-Elemente.
- n die Zahl der Akkumulatorenzellen,
- π die elektromotorische Gegenkraft derselben,
- q die Zahl der hintereinander geschalteten Akkumulatorenzellen,

so wird, wenn der Widerstand der letzteren übersehen wird, die Akkumulatorenbatterie geladen mit einer Stromintensität

$$i = \frac{(ep - \pi q)m}{wp^2} \text{ Amp.}$$

Nun habe eine Akkumulatorenzelle die Kapazität C Ampère-Stunden. Der ladende Strom muß mithin $C \,.\, n/q$ Ampère-Stunden liefern. Bezeichnet also t die Stundenzahl der Ladungsdauer, so ist

$$i\,t = C \,.\, \frac{n}{q},$$

woraus sich

$$t = C \,.\, \frac{nw}{m} \cdot \frac{p^2}{q(ep - \pi q)} \text{ Stunden}$$

ergibt. Hieraus folgt weiter, daß, wenn C, n, w, m, e und π konstant bleiben, t ein Minimum wird, wenn

$$p = \frac{2\pi}{e} q$$

ist, und für diesen Fall ist

$$t = C \cdot \frac{nw}{m} \cdot \frac{4\pi}{e^2} \text{ Stunden.}$$

Man muß mithin, um am schnellsten zu laden, derartig schalten, daß die Zahl der hintereinander geschalteten ladenden Elemente etwa das Viereinhalbfache der in einer Reihe hintereinander geschalteten Akkumulatorenzellen beträgt.

§ 4. Der Nutzeffekt.

Die in Ampère-Stunden auszudrückende und dem Gesamtgewicht der ausfließenden Wassermasse einer Wasserleitung vergleichbare Elektrizitätsmenge, welche ein Akkumulator liefern kann, heißt seine Kapazität. Sie ist bedingt durch das auf je 1 kg der Platten kommende Gewicht der aktiven Masse.

Die Arbeits- oder Energiegröße eines Akkumulators wird nach Wattstunden bestimmt. Sie entspricht dem Produkt aus der ausfließenden Wassermasse und der Druckhöhe des Wasserreservoirs, ist also von dem Verhalten der elektromotorischen Kraft des Akkumulators abhängig.

Die beim Entladen eines Akkumulators erzielbare Elektrizitätsmenge ist nahezu gleich der beim Laden aufgewendeten, falls die Stromintensitäten niedrig genug gehalten werden. Der wirkliche Nutzeffekt an Elektrizitätsmenge beträgt bei den besseren Typen 90 bis 96 %. Wird z. B. ein Akkumulator in 18 Stunden bei der mittleren Stromintensität von 2 Amp. geladen und in 8 Stunden mit 4,25 Amp. durchschnittlicher Stromintensität entladen, so ist der Wirkungsgrad in Ampèrestunden

$$\frac{4,25 \cdot 8}{2 \cdot 18} = 0,944 = 94,4\,\%.$$

Die Differenz rührt daher, daß sich gewisse Partieen der Platten schneller laden bezw. entladen als andere, so daß eine Gasentwicklung nicht ganz zu vermeiden ist.

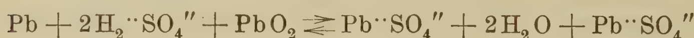
Größer sind die Differenzen der aufgewendeten und gewinnbaren Watt-Stunden. Der Energienutzeffekt beläuft sich selbst bei mäßiger Inanspruchnahme der Akkumulatoren nur auf 75 bis 85 %. Ist im obigen Fall die mittlere Spannung beim Laden 2,2 Volt und beim Entladen 1,97 Volt, so ist der Nutzeffekt in Watt-Stunden

$$\frac{1,97 \cdot 4,25 \cdot 8}{2,2 \cdot 2 \cdot 18} = 0,845 = 84,5\,\%.$$

Der nicht unbedeutende Energieverlust von 15 bis 25 % wird zum geringeren Teil durch die Joulewärme, zum größeren aber

dadurch verursacht, daß die von dem Ladungsstrom zu überwindende elektromotorische Gegenkraft im Mittel 2,2 Volt ausmacht, während der Akkumulator bei der Entladung durchschnittlich nur eine elektromotorische Kraft von 1,95 Volt aufweist. Er verhält sich also wie ein Wasserreservoir, welches nach der Füllung auf ein etwas tieferes Niveau herabgesetzt wird.

In Anbetracht dieses 0,2 bis 0,3 Volt betragenden Unterschiedes könnte man vermuten, daß die chemischen Vorgänge im Akkumulator nicht völlig reversibel sind. Indessen hat Dolezalek[1]) die Richtigkeit der Gleichung



$$Pb + 2H_2^{\cdot\cdot}SO_4'' + PbO_2 \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot}SO_4'' + 2H_2O + Pb^{\cdot\cdot}SO_4''$$

(→ Entladung, ← Ladung) bewiesen und jene Spannungsdifferenz erklärt. Indem er nämlich von jener Gleichung ausging, ermittelte er durch thermodynamische Betrachtungen die Beziehung der elektromotorischen Kraft eines Akkumulators zur Konzentration der Schwefelsäure und konstatierte die Übereinstimmung der theoretischen und empirischen Werte. Nach der seiner Abhandlung entnommenen Tabelle:

Tab. XXVII.

Elektromotorische Kraft	Dichte der Schwefelsäure	$\%\ H_2SO_4$
2,29	1,496	58,37
2,18	1,415	50.73
2,05	1,279	35,82
1,94	1,140	19,07
1,82	1,028	3,91

fällt die elektromotorische Kraft des Akkumulators mit der Konzentration der Säure ab. Nun muß aber in der porösen Elektrodenmasse beim Laden die Säuredichte schneller zunehmen und beim Entladen schneller abnehmen als im Elek-

[1]) Ztschr. f. Elektrochemie 4, 349—355. 1898.

trolyten, da sich der Ausgleich durch Diffusion nicht schnell genug vollziehen kann, und zwar um so weniger, je größer die Stromintensität ist. Folglich verhält sich der Akkumulator beim Laden und Entladen wie ein solcher mit konzentrierterer bezw. verdünnterer Säure, d. h. die Gegenkraft ist beim Laden größer als die elektromotorische Kraft beim Entladen. Der Energieverlust besteht demnach, abgesehen von der Joulewärme, wesentlich in demjenigen Wärmequantum, welches der Arbeit der Konzentrationsströme, die zwischen der Säure innerhalb und außerhalb der Elektroden auftreten, äquivalent ist. Am geringsten ist der Verlust bei einer 30,4-prozentigen Schwefelsäure von der Dichte 1,224.

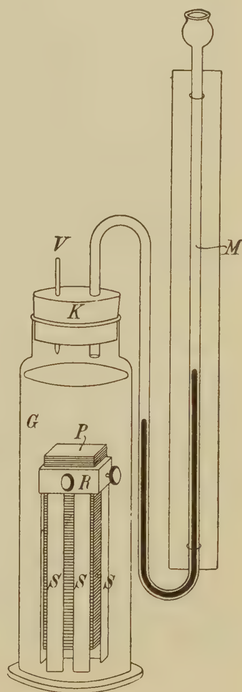


Fig. 73.

§ 5. Die Selbstentladung der Akkumulatoren.

Es ist ferner noch hervorzuheben, daß der Nutzeffekt der Akkumulatoren auch durch die allmähliche Selbstentladung geschwächt wird, und zwar kommt dieses Moment um so mehr zur Geltung, je länger die Akkumulatoren unbenutzt stehen. Das Blei wird nämlich von selbst, wenn auch langsam, unter der Mitwirkung des Luftsauerstoffs in Sulfat übergeführt. Viel schneller aber geht die Selbstentladung vor sich, wenn fremde Metalle in den Akkumulator gelangen, z. B. durch eine unreine Schwefelsäure, durch die an den Polen angebrachten Messingklemmen etc. Daß die Anwesenheit von Kupfer im Akkumulator denselben gänzlich unbrauchbar machen kann, zeigt folgender Versuch. Ein 9 cm langes, 1 cm dickes und 2 cm breites Bleiprisma (aus der Bleiplatte eines Böseschen Akkumulators geschnitten), welches der Stabilität wegen mit einer Bleifassung

zu umgeben ist, ist als Kathode mit einem dasselbe isoliert umschließenden Platinblech als Anode in verdünnte Schwefelsäure zu bringen und mehrere Stunden elektrolytisch zu reduzieren. Hierauf wird an dieses Prisma *P* (Fig. 73) ein Kupferrahmen *R*, mit welchem die sechs Kupferblechstreifen *S* vernietet sind, mittels Schrauben befestigt. Diese Vorrichtung wird in ein mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) gefülltes Gefäß *G* gesenkt, dessen Pfropfen *K* das Manometerrohr *M* (Lumen 3 mm) und das Verschlußstäbchen *V* trägt. Sogleich entwickeln sich an den Kupferstreifen Wasserstoffbläschen. Die Flüssigkeit im Manometerrohr steigt in wenigen Minuten 10 cm. Nach drei Stunden betrug das in einem Eudiometerrohr aufgefangene Gasvolumen 25 cm^3.

Wenn aber auch ein gewisser Energieverlust bei der Verwendung der Akkumulatoren nicht zu vermeiden ist, so fällt derselbe doch in Anbetracht der mannigfachen Vorzüge, welche diese Elemente allen anderen galvanischen Stromquellen gegenüber auszeichnen, nicht so sehr ins Gewicht. Um es kurz zusammenzufassen, so bestehen diese Vorzüge in der hohen elektromotorischen Kraft, dem geringen, nur einige Hundertstel Ohm betragenden inneren Widerstand und der verhältnismäßig großen Konstanz und Kapazität. Freilich ist für den Transport die bedeutende Schwere der Elektroden sehr hinderlich.[1]

---

[1] Wer sich über die Akkumulatoren weiter orientieren will, sei verwiesen auf die Broschüre: *Die Akkumulatoren. Von Dr. Karl Elbs. Leipzig, Barth, 1901. 48 S.*, ferner auf: *Die Akkumulatoren für Elektrizität. Von E. Hoppe. Berlin, Springer, 1900.*

10. Kapitel.

Die Energetik der galvanischen Elemente und der Elektrolyse.

§ 1. Wärmeentwicklung des Stromes ohne äußere Arbeitsleistung.

Die elektrische Energie hat den großen Vorzug, daß sie sich leicht aufspeichern und mit nur geringen Verlusten in die andern Energieformen umwandeln läßt.

Wie die mechanische Arbeit, die ein frei fallender Körper zu leisten fähig ist, aus dem Produkt der durch die Fallhöhe bedingten treibenden Kraft und der Masse des Körpers bestimmt wird, so wird die elektrische Energie durch das Produkt der Potentialdifferenz π und der Strommenge J, also nach Volt-Coulomb, gemessen, und zwar ist

$$1 \text{ Volt} \times 1 \text{ Coulomb} = 10^7 \text{ Erg} = 0{,}2362 \text{ cal.}^{2)} = 10314 \text{ g . cm.}$$

Falls man ein galvanisches Element von der elektromotorischen Kraft π und dem innern Widerstand w_1 durch einen Leitungsdraht von dem Widerstand w_2 schließt, so geht die gesamte elektrische Energie πJ in die Wärme C über, welche, wenn der Strom bei konstanter elektromotorischer Kraft und der Stromintensität i während t Sekunden zirkuliert,

$$C = 0{,}2362\, \pi\, i\, t = 0{,}2362\, i^2 (w_1 + w_2)\, t \text{ cal.}$$

beträgt, denn es ist $J = i\,t$ und $\pi = i\,(w_1 + w_2)$. Die Wärme

$$c_1 = 0{,}2362\, i^2 w_1\, t \text{ cal.}$$

verbleibt im Element, die Wärme

$$c_2 = 0{,}2362\, i^2 w_2\, t \text{ cal.}$$

wird im Schließungsbogen entwickelt.

Beide Wärmen c_1 und c_2, die als Joulewärmen bezeichnet werden, lassen sich durch den Versuch demonstrieren,

---

[1]) Nach Jahns Messungen Ztschr. für physikal. Chemie, 26. 386. 1898.

wenigstens näherungsweise. Als Stromquelle ist hierzu ein DANIELLsches Element mit Tonzelle wenig geeignet, weil dasselbe wegen des verhältnismäßig hohen innern Widerstandes nicht genügend starke Ströme liefert. Auch ein aus Zink, Chromsäure und Kohle bestehendes BUNSENsches Element ist für den Versuch nicht brauchbar, denn beide Elektroden erzeugen für sich schon im Elektrolyten Wärme, so daß bereits im offenen Element Wärme frei wird. Diese Mängel treten bei den Akkumulatoren weniger hervor. Zu jenem Versuch diente daher ein BÖSEscher Akkumulator Type Y, der drei $3{,}5 \times 9$ cm große Platten enthält und bei der Stromentnahme von 1 Ampère eine Kapazität von zwei Ampère-Stunden aufweist. Als Wärmeindikator wurde das Doppelthermoskop von LOOSER[1]) verwendet. Dasselbe besteht (Fig. 74) aus den Manometern M_1 und M_2 und den mit ihnen durch die Gummischläuche g_1 und g_2 verbundenen, gleich großen Rezeptoren R_1 und R_2. Jeder der letzteren ist nach dem Prinzip des BUNSENschen Eiskalorimeters aus zwei ineinander geschobenen zylindrischen Gefäßen hergestellt, deren obere Ränder zusammengeschmolzen sind. Das innere Gefäß, welches das sich erwärmende Material aufnehmen soll, muß 4 cm weit und 10 cm hoch sein, während das äußere Gefäß einen Durchmesser von 6 cm hat. Die in dem ersteren entstehende Wärme dehnt die Luft des zwischen beiden Gefäßen befindlichen mantelförmigen Raumes aus, so daß die Flüssigkeit in den an der Skala S befestigten Manometerschenkeln steigt.

In den Rezeptor R_1 wurde nun der Akkumulator nebst 70 cm^3 Schwefelsäure (1 : 4) gebracht. Das gleiche Quantum Schwefelsäure enthielt der Rezeptor R_2. Derselbe war mit einem Kork verschlossen, in welchem zwei Kupferdrähte steckten, an deren Enden ein 25 cm langer, 0,1 mm dicker Platindraht p von dem Widerstand 2,5 Ohm mit Neusilberlot angelötet war. Die Lötstellen tauchten in die Säure ein. Nach dem Laden zeigte der Akkumulator die elektromotorische Kraft von 1,9 Volt und den Widerstand von 0,15 Ohm. Nachdem die Flüssigkeit der Rezeptoren die Temperatur des

[1]) Zu beziehen durch ROBERT MÜLLER, Glasbläserei in Essen.

Zimmers angenommen hatte, wurden die Schließungsdrähte angelegt, wie Fig. 74 zeigt (Stöpsel des Umschalters U in l_1). Die Stromintensität betrug unter diesen Umständen

$$i = \frac{1,9}{0,15 + 2,5} = 0,717 \text{ Ampère}.$$

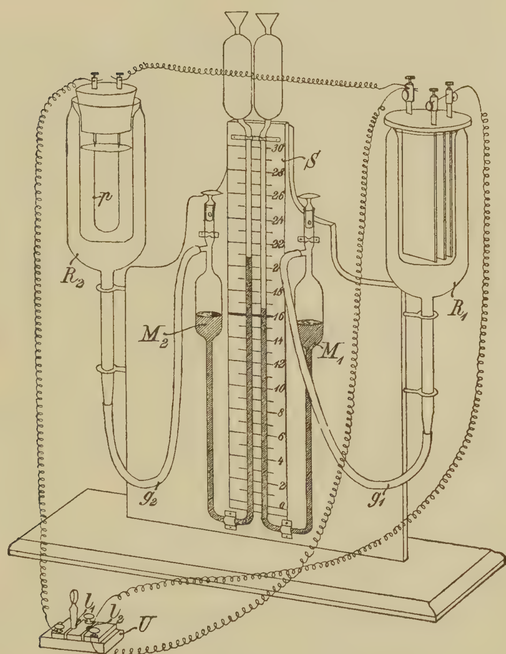


Fig. 74.

In R_1 hätten also nach 20 Minuten

$$c_1 = 0,2362 \,.\, 0,717^2 \,.\, 0,15 \,.\, 1200 = 21,86 \text{ cal.},$$

und in R_2

$$c_2 = 0,2362 \,.\, 0,717^2 \,.\, 2,5 \,.\, 1200 = 364,28 \text{ cal.}$$

entstehen, oder die Wärmen c_1 und c_2 hätten sich wie $w_1 : w_2$, d. h. wie 1 : 16,6 verhalten müssen. Tatsächlich zeigten die Manometer eine Steigung des Flüssigkeitsfadens von 4 bezw. 48 mm an, ein Resultat, das in Anbetracht der durch die Leitungs-

drähte hervorgerufenen Wärmeverluste sowie der sonstigen der Methode anhaftenden, nicht unbeträchtlichen Mängel, einigermaßen befriedigt.

Bei konstantem π wächst das Verhältnis $c_2 : c_1$, wenn w_2 zunimmt, denn es ist $c_2/c_1 = w_2/w_1$. Aber der absolute Wert von c_2 muß sich bei Zunahme von w_2 verringern, da i abnimmt. Der Wert von c_2

$$c_2 = 0{,}2362 \,.\, i^2 \,.\, w_2 \,.\, t = 0{,}2362 \left(\frac{\pi}{w_1 + w_2}\right)^2 \cdot w_2 \, t \text{ cal.}$$

erreicht, falls sich π und t nicht ändern, ein Maximum, wenn $w_2 = w_1$ ist, d. h. wenn der äußere Widerstand gleich dem inneren ist, und dann ist stets die Wärme im Element gleich der Wärme im Schließungsbogen. Der Versuch bewies es, denn die Flüssigkeiten stiegen in beiden Manometern fast gleich hoch, nämlich in 2 Minuten 12 mm, wofern man den Platindraht *p* im Rezeptor R_2 durch einen andern ersetzte, der bei 5,3 cm Länge und 0,28 mm Dicke einen Widerstand von 0,15 Ohm hatte. Es müßten zwar die Manometer einen höheren Stand anzeigen, wenn π konstant bliebe. Weil jedoch bei diesem Versuch der Akkumulator weit über seine Leistungsfähigkeit hinaus beansprucht wurde, trat Polarisation ein, so daß seine Klemmenspannung sank. Dies war in noch höherem Grade der Fall, wenn man ihn kurz schloß, also den Stöpsel des Umschalters *U* in das Loch l_2 steckte. Immerhin zeigte sich, daß jetzt fast sämtliche elektrische Energie sich im Akkumulator in Wärme umsetzte, denn nach einer Minute des Kurzschlusses war die Flüssigkeit des Manometers M_1 um 20 mm gestiegen.

§ 2. Wärmeentwicklung des Stromes bei äußerer Arbeitsleistung.

Ferner kann der galvanische Strom in Apparaten, die in den Schließungsbogen eingeschaltet werden, Arbeit besonderer Art leisten, sei es mechanische, indem er einen Elektromotor treibt, der eine Last hebt, sei es chemische, indem er einen Leiter zweiter Ordnung elektrolysiert und aus demselben Bestandteile abscheidet, die zusammen einen höheren Energieinhalt haben, als die Verbindung selbst. In solchen Fällen

muß die gesamte Stromwärme um das Energieäquivalent derartiger Arbeiten geringer sein. Auch dies läßt sich durch den Versuch veranschaulichen. Auf den Rezeptor R_2 setze man einen Pfropfen, der wie bei der Zelle Z (Fig. 54) ein mit einem Dreiweghahn versehenes Manometer M und zwei Drähte trägt, an denen 1 cm^2 große Platinbleche befestigt sind. Beträgt die Entfernung dieser Elektroden 1,5 cm, so ist der Widerstand der Zelle 2,5 Ohm, also so groß wie der Widerstand des Platindrahtes p in Fig. 74. Die elektromotorische Kraft des Akkumulators reicht aus, die Schwefelsäure im Rezeptor R_2 zu zersetzen. Nach einer Minute ergibt sich am Manometer M, dessen Rohr eine innere Weite von 2 mm hat, eine Niveaudifferenz von 30 cm. Setzt man die Summe der kathodischen und anodischen Polarisation 1,7 Volt, so fließt pro Sekunde durch den Querschnitt der Strombahn

$$\frac{1{,}9 - 1{,}7}{0{,}15 + 2{,}5} = 0{,}0755 \text{ Amp.},$$

und demnach würde, wenn keine chemische Arbeit im Rezeptor R_2 geleistet würde, die gesamte Stromwärme nach 20 Minuten

$$C = 0{,}2362 \,.\, 0{,}0755 \,.\, 1{,}9 \,.\, 1200 = 40{,}66 \text{ cal.}$$

ausmachen. Da aber 1 Coulomb 0,00009351 g Knallgas entwickelt, und zur Zersetzung von 18 g Wasser 68400 cal. erforderlich sind, so ist das durch die chemische Arbeit hervorgerufene Defizit der Stromwärme

$$c = \frac{68400}{18} \cdot 0{,}00009351 \,.\, 0{,}0755 \,.\, 1200 = 32{,}19 \text{ cal.}$$

Mithin werden im Stromkreis nur $40{,}66 - 32{,}19 = 8{,}47$ cal. frei, also eine Wärme, die so gering ist, daß die Manometer M_1 und M_2 kaum eine Veränderung wahrnehmen lassen.

Würde dagegen die Platinanode vorher verkupfert sein, und der Strom durch eine Kupfersulfatlösung statt durch verdünnte Schwefelsäure geleitet werden, so müßten in den Rezipienten R_1 und R_2 wiederum die Joulewärmen $c_1 = 21{,}86$

bezw. $c_2 = 364{,}28$ cal. frei werden, da jetzt chemische Arbeit nicht geleistet wird.

§ 3. Beziehung der elektromotorischen Kraft einer galvanischen Kette zur Wärmetönung der in ihr stattfindenden chemischen Vorgänge.

Die weitere Frage betrifft die Beziehung der gewinnbaren elektrischen Energie einer galvanischen Kette zur chemischen Energie, aus welcher erstere hervorgeht. Die Kette verliert an chemischer Energie um so mehr, je länger sie elektrischen Strom liefert, und je lebhafter die chemischen Umsetzungen in ihr erfolgen, d. h. je größer die in cal. auszudrückende Wärmetönung der stattfindenden Prozesse ist. Lange Zeit nahm man gemäß der THOMSONschen Regel an, daß jenem Verlust an chemischer Energie die gewinnbare elektrische *genau* entspreche, mit anderen Worten, daß die chemische Wärme gleich sei der im gesamten Stromkreis entwickelten Stromwärme, falls der Strom zur besonderen Arbeitsleistung nicht in Anspruch genommen wird. Bezeichnet nun π die elektromotorische Kraft der Kette, so liefert letztere pro g-Atom des an der Anode sich lösenden, n-wertigen Metalles die elektrische Energie

$$n \cdot \pi \cdot 96540 \cdot 0{,}2362 = n \cdot \pi \cdot 22782 \text{ cal.}$$

Bedeutet ferner Q die gesamte Wärmetönung des auf 1 g-Atom des Kations bezogenen chemischen Umsatzes, so müßte nach obiger Regel

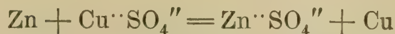
$$n \cdot \pi \cdot 22782 = Q$$

sein, und die elektromotorische Kraft einer Kette ließe sich aus dem Werte von Q nach der Gleichung

$$\pi = \frac{Q}{n \cdot 22782} \text{ Volt}$$

direkt berechnen.

Für die Kette $Zn/ZnSO_4/CuSO_4/Cu$ erwies sich diese Formel nahezu richtig. Denn in dem Prozeß



$$Zn + Cu^{\cdot\cdot}SO_4'' = Zn^{\cdot\cdot}SO_4'' + Cu$$

ist Q = 50130 cal., weil (Zn, O, SO_3 aq) = 106090 cal. und (Cu, O, SO_3 aq) = 55960 cal. ist. Somit müßte

$$\pi = \frac{106090 - 55960}{2 \,.\, 22782} = 1{,}10 \text{ Volt}$$

sein, ein Wert, wie er durchschnittlich ja auch gemessen wird.

Bei genauerer Prüfung der andern DANIELLschen Ketten stellten sich aber zwischen der chemischen Wärme und der Stromwärme nicht unerhebliche Differenzen heraus, so daß der THOMSONschen Regel, dem Satz von der völligen Verwandelbarkeit der chemischen Energie in elektrische, nicht eine allgemeine, sondern höchstens eine angenäherte Giltigkeit zukommt. Es erwies sich nämlich die elektromotorische Kraft der Ketten abhängig von der Temperatur. Sie nimmt mit der Temperatur mehr oder weniger ab oder zu. Für den Zusammenhang der absoluten Temperatur T mit jenen beiden Energiegrößen, der Wärmetönung und der Stromenergie, berechnete H. v. HELMHOLTZ für die reversiblen Ketten auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik die Gleichung

$$n \,.\, \pi \,.\, 22782 = Q \mp 22782 \,.\, n \,.\, T \frac{d\pi}{dT}, \text{ oder}$$

$$\pi = \frac{Q}{n \,.\, 22782} \mp T \frac{d\pi}{dT}.$$

Hier bedeutet $d\pi/dT$ den Temperaturkoëffizienten der Kette, d. h. die Veränderung der elektromotorischen Kraft bei Zunahme der Temperatur um 1^0. Derselbe ergibt sich aus den Messungen der elektromotorischen Kräfte π_1 und π_2 einer Kette bei den Temperaturen t_1 und t_2 nach der Gleichung

$$\frac{d\pi}{dT} = \frac{\pi_2 - \pi_1}{t_2 - t_1}.$$

Das Produkt 22782 . n . T . $d\pi/dT$ heißt die sekundäre Wärme. Sie ist gleich der Differenz der Stromwärme n . π . 22782 cal. und der chemischen Wärme Q. Ist $d\pi/dT$ negativ, d. h. nimmt die elektromotorische Kraft mit der Zunahme der

Temperatur ab, so ist die erzielbare elektrische Energie geringer als der durch die chemischen Vorgänge im Element bedingte Energieverlust. In diesem Fall wird im Element bei Sromentnahme außer der Joulewärme die sekundäre Wärme frei, so daß sich das Element erwärmt. Ist andrerseits $d\pi/dT$ positiv, d. h. nimmt die elektromotorische Kraft mit der Steigerung der Temperatur zu, so ergibt das Element eine größere Stromenergie, als dem Verbrauch an chemischer Energie äquivalent ist; es kühlt sich ab und nimmt daher aus der Umgebung Wärme auf, die es gleichfalls in elektrische Energie umsetzt.

Die Richtigkeit der Helmholtzschen Gleichung ist von Jahn und anderen Forschern vollkommen bestätigt. Es ergab sich eine befriedigende Übereinstimmung zwischen dem gefundenen und dem auf Grund der experimentell ermittelten Werte von π und Q berechneten Temperaturkoëffizienten.

Zwei Beispiele werden die Helmholtzsche Gleichung näher erläutern. Für die Kette



$$Pb/Pb(NO_3)_2/Ag_2(NO_3)_2/Ag_2$$

sei auf je 206,4 g gelöstes Blei bei 0^0

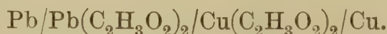
die Stromwärme $=$ 42872 cal.,
die chemische Wärme $=$ 50900 „

gefunden. Demnach ist die sekundäre Wärme

$$22782 \,.\, 2 \,.\, 273 \,.\, d\pi/dT = -8028 \text{ cal.}$$

Daraus folgt $d\pi/dT = -0{,}000646$ Volt, während man fast den gleichen Wert $-0{,}000632$ Volt beobachtete. In diesem Element werden nur $84^0/_0$ der chemischen Energie in elektrische umgesetzt. Dasselbe verhält sich somit ähnlich wie die Dampfmaschinen, insofern auch in ihnen nur ein Bruchteil der bei der Verbrennung der Kohlen freiwerdenden Wärme als mechanische Arbeit gewonnen werden kann.

Den Fall eines positiven Temperaturkoëffizienten exemplifiziert die Kette



$$Pb/Pb(C_2H_3O_2)_2/Cu(C_2H_3O_2)_2/Cu.$$

Hier fand Jahn

für die Stromwärme 21684 cal.
und für die chemische Wärme 17533 „

Aus der sekundären Wärme + 4151 cal. erhält man $d\pi/dT =$ $+ 0{,}000334$ Volt, und beobachtet wurden $+ 0{,}000385$ Volt. Die Kette verdankt den fünften Teil ihrer Stromenergie der äußeren Wärme. Sie führt also außer der chemischen Energie der im Innern verlaufenden Prozesse noch ein bedeutendes Wärmequantum der Umgebung in elektrische Energie über und arbeitet daher in dieser Hinsicht ähnlich einem Gasvolumen, welches bei seiner Ausdehnung auf Kosten der Wärme der Umgebung Arbeit leistet.

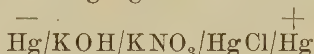
Bei weitem die meisten galvanischen Elemente besitzen einen negativen Temperaturkoëffizienten. Doch sind die Elemente mit positivem Temperaturkoëffizienten interessanter, insofern sie Vorkehrungen repräsentieren, welche eine gewisse, von außen aufgenommene Wärme in elektrische Energie verwandeln. Eine Kette dieser Art, die sich für Demonstrationszwecke sehr gut eignet, ist in einer Abhandlung von BUGARSZKY[1]) beschrieben. Zum Versuche benutze man den Apparat Fig. 40, S. 163. Auf den Boden der Becher B_1 und B_2 bringe man reines Quecksilber, fülle sie mit Normal-Kaliumnitratlösung, die als indifferenter Elektrolyt dienen soll, und senke die Elektroden *a* und *k* ein. Die Hartgummideckel, in denen letztere befestigt sind, sind mit je einer 8 mm weiten Öffnung zu versehen. Den so vorbereiteten Apparat senke man in ein Wasserbad, nachdem man ihn mit dem kleinen Galvanoskop verbunden hat. Schüttet man nun in den Becher B_2 etwas zusammengedrücktes Merkurochlorid nebst einigen Krystallen Kaliumchlorid, so wird das Galvanoskop noch nicht beeinflußt. Sobald man aber ein Stückchen Kaliumhydroxyd in den Becher B_1 befördert, bewegt sich die Nadel sofort auf Teilstrich 12, falls die Temperatur des Wasserbades 16^0 ist. Die Elektrode *a* erweist sich als Anode, *k* als Kathode. Beim Erhitzen des Wasserbades nimmt der Nadelausschlag allmählich zu. Bei 55^0 hat er den Teilstrich 20 erreicht. Wird die Kette wieder abgekühlt, so geht die Nadel in entsprechender Weise zurück.

---

[1]) Ztschr. für anorg. Chemie **14**, 145—163.

Das Quecksilber im Becher B_1 zeigt sich jetzt mit einer braunen Oxydulschicht bedeckt.

Die chemischen Vorgänge dieser Kette:



$$\overset{-}{Hg}/KOH/KNO_3/HgCl/\overset{+}{Hg}$$

verlaufen nach der Gleichung:



$$2\,KOH + 2\,HgCl = Hg_2O + H_2O + 2\,KCl.$$

Der Strom kommt also dadurch zustande, daß sich die Quecksilberionen des Merkurochlorids an der Elektrode k entladen, die disponiblen Chlorionen die Kaliumionen des Kaliumnitrats, die NO_3-ionen die Kaliumionen des Kaliumhydroxyds anziehen, und die OH-ionen des letzteren das Quecksilber im Becher B_1 veranlassen, Ionen in den Elektrolyten zu senden. $2\,HgOH$ aber geben $Hg_2O + H_2O$.

Nach den Messungen von Bugarszky beträgt bei 0^0 die elektromotorische Kraft jener Kette 0,1483 Volt und bei $43{,}3^0$ 0,1846 Volt. Demnach ist

$$\frac{d\pi}{dT} = \frac{0{,}1846 - 0{,}1483}{43{,}3} = +\,0{,}000838 \text{ Volt.}$$

Setzt man die betreffenden Werte von π und T für 0^0 und $43{,}3^0$ in die Helmholtzsche Gleichung ein, so erhält man

$$2\,.\,22782\,.\,0{,}1483 = Q + 2\,.\,22782\,.\,273\,.\,0{,}000838 \text{ und}$$
$$2\,.\,22782\,.\,0{,}1846 = Q + 2\,.\,22782\,.\,316{,}3\,.\,0{,}000838.$$

Daraus folgt $Q = -3586$ bezw. $= -3401$ cal. Diese Werte stimmen in Anbetracht der Fehlerquellen sehr gut überein. Die Wärmetönung des chemischen Prozesses liefert nach den thermochemischen Daten von Ostwalds *Lehrbuch der allgemeinen Chemie* den Wert von — 3040 cal., so daß die Helmholtzsche Gleichung als bestätigt angesehen werden kann, da die Differenzen von 546 bezw. 361 cal. für thermochemische Angaben belanglos sind. Das Verhalten dieser Kette ist insofern merkwürdig, als durch sie der Fall verwirklicht wird, daß ein endothermischer Prozeß freiwillig verläuft, indem die erforderliche Wärme von außen aufgenommen wird.

Galvanische Elemente, für welche die THOMSONsche Regel zutrifft, müssen einen sehr kleinen Temperaturkoëffizienten haben, d. h. ihre elektromotorische Kraft darf von der Temperatur nur wenig beeinflußt werden. Dies gilt eben für das Element $Zn/ZnSO_4/CuSO_4/Cu$, dessen Temperaturkoëffizient zu $+ 0{,}000034$ Volt bestimmt ist. Besonders müssen die zu Meßzwecken dienenden Normalelemente der Bedingung eines geringen Temperaturkoëffizienten genügen. Das CLARK-Element

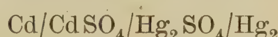


$$Zn/ZnSO_1/Hg_2SO_4/Hg_2$$

hat bei 15° die elektromotorische Kraft von 1,4336 Volt. Nach den Messungen von KAHLE[1]) gilt für dasselbe in dem Temperatur-Intervall von 0 bis 30° die Gleichung

$$\pi_t = \pi_{15} - 0{,}00119\,(t - 15) - 0{,}000007\,(t - 15)^2,$$

woraus $d\pi/dT = -0{,}00117$ Volt folgt. Indem HIBBERT im CLARK-Element die Zinksulfatlösung durch eine Zinkchloridlösung von der Dichte 1,38 ersetzte, erhielt er das Ein-Volt-Element. Zwischen den Temperaturen von 16° bis 31° ist für dasselbe $\pi = 0{,}9993$ bis 1,0004 Volt, also $d\pi/dT$ nur $+ 0{,}00001$ Volt. Selbst für genauere Messungen, die mittels dieses Elementes ausgeführt werden, ist es daher nicht nötig, Petroleumbäder zur Konstanthaltung der Temperatur zu benutzen. Auch bei dem jetzt am meisten gebrauchten WESTON-Element



$$Cd/CdSO_4/Hg_2SO_4/Hg_2$$

ist diese Vorsichtsmaßregel überflüssig, da sein Temperaturkoëffizient nur $-0{,}00001315$ Volt ist. Bei 0° beträgt seine elektromotorische Kraft 1,02551 Volt. Innerhalb der Temperaturen von 0° bis 26° besteht nach JÄGER und WACHSMUTH für das WESTON-Element die Beziehung:

$$\pi_t = 1{,}0186 - 0{,}000038\,(t - 20^0) - 0{,}00000065\,(t - 20^0)^2.$$

Gemäß der HELMHOLTZschen Gleichung kann die elektromotorische Kraft einer reversiblen Kette aus der Wärmetönung nur dann genau berechnet werden, wenn gleichzeitig auch der Temperaturkoëffizient bekannt ist. Da nun an der Richtig-

---

[1]) Fortschr. der Physik 574—575. 1893.

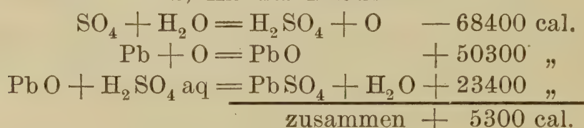
keit jener Gleichung ein Zweifel nicht mehr besteht, so ist durch den Vergleich der berechneten und empirischen elektromotorischen Kraft einer Kette die Theorie der in derselben vor sich gehenden chemischen Prozesse kontrollierbar. So ist für die Wasserstoff-Sauerstoff-Kette $d\pi/dT = -0{,}00144$ Volt, also bei 18^0:

$$\pi = \frac{34180}{22782} - 291 \cdot 0{,}00144 = 1{,}081 \text{ Volt.}$$

Gefunden wurde $\pi = 1{,}08$ Volt. Also entsteht der Strom dieser Kette durch Vereinigung der beiden Gase zu flüssigem Wasser.

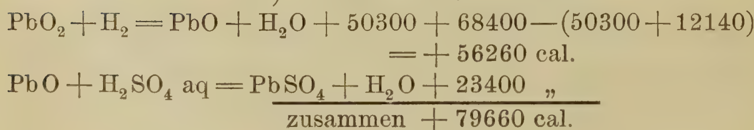
Von besonderem Interesse ist es, eine derartige Rechnung für die Akkumulatoren durchzuführen, nachdem STREINITZ den Temperaturkoëffizienten derselben zu $+0{,}00032$ Volt, und TSCHELZOW die Bildungswärme des Bleisuperoxyds $(PbO, O) = 12140$ cal. ermittelt haben. Die Wärmetönung der an der Anode und Kathode vor sich gehenden Prozesse eines Akkumulators bezogen auf 1 g-Atom Blei ergibt sich in folgender Weise:

1) An der Anode:



$$SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O \qquad - 68400 \text{ cal.}$$
$$Pb + O = PbO \qquad + 50300 \text{ „}$$
$$PbO + H_2SO_4\,aq = PbSO_4 + H_2O + 23400 \text{ „}$$
$$\text{zusammen } + 5300 \text{ cal.}$$

2) An der Kathode:



$$PbO_2 + H_2 = PbO + H_2O + 50300 + 68400 - (50300 + 12140)$$
$$= + 56260 \text{ cal.}$$
$$PbO + H_2SO_4\,aq = PbSO_4 + H_2O + 23400 \text{ „}$$
$$\text{zusammen } + 79660 \text{ cal.}$$

Die gesamte Wärmetönung ist demnach

$$Q = 5300 + 79660 = 84960 \text{ cal.}$$

Daraus ergibt sich bei 15^0

$$\pi = \frac{84960}{2 \,.\, 22782} + 288 \,.\, 0{,}00032 = 1{,}957 \text{ Volt.}$$

Dieser theoretische Wert stimmt aber mit der Beobachtung so gut überein, daß hierdurch die im vorigen Kapitel erörterte Theorie des Chemismus der Akkumulatoren, welche bei obiger Rechnung zu Grunde gelegt wurde, also die Gleichung



$$Pb + 2\,H_2{}^{\cdot\cdot}SO_4{}'' + PbO_2 \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot}SO_4{}'' + 2\,H_2O + Pb^{\cdot\cdot}SO_4{}''$$

bestätigt wird.

§ 4. Erklärung der sekundären Wärme.

Von den sekundären Wärmen der reversiblen Ketten hat JAHN auf Grund seiner Versuche nachgewiesen, daß sie auf Peltierwärmen zurückzuführen sind. Bekanntlich tritt beim Übergang des elektrischen Stromes von einem Metall zum andern an der Lötstelle beider, und zwar nur an dieser, eine Wärmedifferenz auf, die ihr Vorzeichen je nach der Richtung des Stromes wechselt. Diese Erwärmung bezw. Abkühlung nennt man nach ihrem Entdecker die Peltierwärme. Sie ist der ersten Potenz der Strommenge proportional, hängt aber im übrigen in noch nicht näher bekannter Weise von der substantiellen Natur der Leiter ab. Am deutlichsten läßt sich diese Wärme mittels eines aus Antimon und Wismut zusammengesetzten Stabes zeigen, wenn letzterer dick genug, und der Strom nicht zu stark ist, so daß die Joulewärme gering bleibt. In Fig. 75 ist K ein Glaskolben von 4 cm Durchmesser. r ist ein Ansatzrohr, welches durch den Schlauch s mit einem der Manometer des Thermoskops (Fig. 74) zu verbinden ist. In den Tuben t_1 und t_2 ist mittels

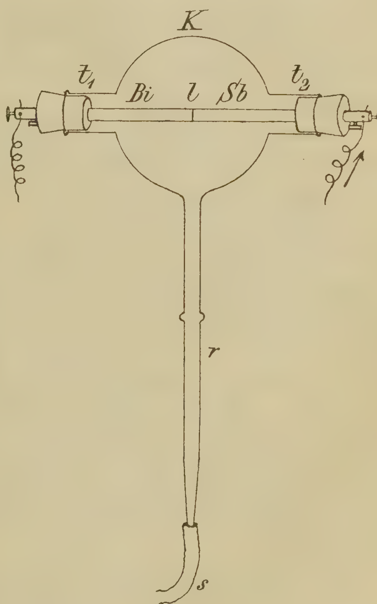


Fig. 75.

dicht schließender Pfropfen der 8 mm dicke Stab befestigt, welcher aus einem Antimonstück *Sb* und einem Wismutstück *Bi* besteht, die beide bei *l* mittels der Stichflamme aneinander geschmolzen sind. Die Enden des Stabes werden an eine Batterie aus zwei Akkumulatoren angeschlossen, in deren Stromkreis ein Kommutator und, wenn nötig, noch ein Widerstand von 1 bis 2 Ohm einzuschalten ist. Geht nun der Strom vom Antimon zum Wismut, so steigt die Manometerflüssigkeit in wenigen Minuten um etwa 40 mm, ein Zeichen, daß sich die Lötstelle *l* erwärmt. Nach der Umkehr der Stromrichtung aber sinkt die Manometerflüssigkeit infolge der Abkühlung bei *l* unter das ursprüngliche Niveau 20 bis 30 mm herab und steigt bei der Unterbrechung des Stromes allmählich wieder empor, indem die Lötstelle Wärme aus der Umgebung aufnimmt.

Solche Peltierwärmen machen sich nun auch deutlich bemerkbar, wenn der Strom zwischen einem Leiter erster Ordnung und einem Elektrolyten übergeht, während sie an der Grenzfläche zweier Elektrolyte gering sind. Jahn hat die Peltierwärmen an den Kontaktstellen der Metalle und der Lösungen ihrer Salze bestimmt. Aus den Daten ergab sich, daß die sekundäre Wärme eines galvanischen Elementes mit der algebraischen Summe der an den Elektroden auftretenden Peltierwärmen übereinstimmt. Die sekundäre und die Peltierwärme sind demnach wahrscheinlich identisch, was auch daraus hervorgeht, daß erstere ihr Vorzeichen wechselt, wenn ein Strom in umgekehrter Richtung das galvanische Element passiert.

§ 5. Die sekundäre Wärme bei elektrolytischen Prozessen.

Die sekundären Wärmen müssen auch bei den Vorgängen der Elektrolyse zur Geltung kommen. Wenn freilich die Anode löslich ist, so heben sie sich an beiden Elektroden einander auf. Ist sie aber unlöslich, so sind diese Wärmen verschieden. Die mühsamen Arbeiten Jahns,[1]) deren Bedeutung

[1]) Ztschr. f. physik. Chemie 26, 385—429. 1898.

zur Bestimmung der Zersetzungsspannung bereits S. 197 bis 203 hervorgehoben wurde, haben auch in dieser Beziehung reichlichen Erfolg gehabt. Für eine Kupfersulfatlösung, die im Liter ein halbes Gramm-Molekulargewicht des wasserfreien Salzes enthielt, fand JAHN bei 0^0 und 20^0 die Polarisation oder Zersetzungsspannung $\mathfrak{P}$ zu 1,570 bezw. 1,494 Volt, so daß der Temperaturkoëffizient

$$\frac{d\mathfrak{P}}{dt} = \frac{\mathfrak{P}_{20} - \mathfrak{P}_0}{20} = -0{,}0038 \text{ Volt}$$

ist. Ferner beträgt das Wärmeäquivalent der elektrischen Arbeit, die zur Abscheidung eines Gramm-Atoms Kupfer bei unlöslicher Anode aufzuwenden ist, bei 0^0 und 20^0

$$C_0 = 2 \,.\, 22782 \,.\, \mathfrak{P}_0 = 71536 \text{ cal.}$$
$$\text{und} \quad C_{20} = 2 \,.\, 22782 \,.\, \mathfrak{P}_{20} = 67890 \text{ cal.}$$

Da aber die Verbindungswärme Q des Kupfersulfats (Cu, O, SO_3 . aq.) nur 55960 cal. ist, also an chemischer Energie nur dieses Quantum gewonnen werden kann, so wird in der Zersetzungszelle der Energierest in Form von Wärme, nämlich bei 0^0 und 20^0 die Wärme $q_0 = 16570$ bezw. $q_{20} = 11930$ cal. oder allgemein bei der Temperatur t^0

$$q_t = \left[2 \,.\, 22782 \,.\, \left(\mathfrak{P}_0 - t \frac{d\mathfrak{P}}{dt} \right) - Q \right] \text{ cal.}$$

frei. Diese sekundäre Wärme ist an den Elektroden in Gestalt der Peltierwärmen lokalisiert, und zwar werden bei 20^0 nach JAHNS Bestimmungen beim Übergang von 2 . 96540 Coulomb in der Richtung vom Kupfersulfat zur Kupferkathode an letzterer $q_k = -10070$ cal. gebunden, und demnach an der Platinanode $q_a = 11930 - (-10070) = +22000$ cal. entwickelt. Die Joulewärme, die sich jenen Wärmen noch hinzuaddieren müßte, war bei JAHNS Versuchen wegen der sehr geringen Stromintensität und des unbedeutenden Widerstandes der Zersetzungszelle zu vernachlässigen. Wie man sieht, nimmt der zur Zersetzung des Kupfersulfats erforderliche Verbrauch an elektrischer Energie bei der Erhöhung der Temperatur ab. Die Ersparnis beträgt pro Temperaturgrad

$$\frac{C_0 - C_{20}}{20} = 2 \,.\, 22782 \,.\, \frac{d\mathfrak{P}}{dt} = 180 \text{ cal.}$$

Sollte die gesamte elektrische Energie in chemische übergehen, also die sekundäre Wärme $q_t = 0$ sein, so dürfte die Zersetzungsspannung nur $Q/2 \,.\, 22782 = 1{,}23$ Volt sein. Dieser Minimalwert würde aber zur Zersetzung erst bei einer Temperatur, welche sich nach der Gleichung

$$2 \,.\, 22782 \left(\mathfrak{P}_0 - t\,\frac{d\mathfrak{P}}{dt}\right) - Q = 0$$

zu 91^0 berechnet, ausreichen.

Tabelle XXVIII bringt eine Zusammenstellung der auf Grund der Jahnschen Arbeit ermittelten Größen, welche die Beziehungen der bei der Elektrolyse einiger Schwermetallsalze aufzuwendenden elektrischen Energie zur gewinnbaren chemischen Energie erkennen lassen.

Es zeigt sich für die untersuchten Salze, daß mit der Erhöhung der Temperatur um einen Grad die Zersetzungsspannung durchschnittlich um 0,0035 Volt abnimmt (Kolumne 4), also bei der Abscheidung der in Kolumne 15 verzeichneten Metallmengen im Mittel 160 cal. (Kolumne 13) erspart werden können. Die zur Berechnung der Zersetzungsspannung häufig gebrauchte Thomsonsche Formel ergibt demnach für jene Salze Werte, die um einige Zehntel Volt zu niedrig sind (Kolumne 8). Die anzubringende Korrektion hängt von der nach der Temperatur variierenden, in obigen Fällen stets positiven, sekundären Wärme q_t ab (Kolumnen 9 und 10). Daher lautet die vollständige Formel für die Zersetzungsspannung

$$\mathfrak{P}_t = \mathfrak{P}_0 - t\,\frac{d\mathfrak{P}}{dt} = \frac{Q + q_t}{n \,.\, 22782} \text{ Volt.}$$

Der Wert q_t aber ist einstweilen empirisch zu bestimmen. Er setzt sich additiv aus der an der Kathode und Anode lokalisierten Peltierwärme zusammen. Die Peltierwärme an der Anode q_a (Kolumne 12) hat, wie zu erwarten war, nahezu gleiche Werte, im Durchschnitt + 23000 cal., ergeben, während die Peltierwärme an der Kathode je nach dem Kation wechselt, meistens jedoch negativ ist.

Tab. XXVIII.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Elektro-lyt	$\mathfrak{P}_0$	$\mathfrak{P}_{20}$	$\frac{d\mathfrak{P}}{dt}$	Aufzuwendende elektrische Energie $C_t = 2.22782 . \mathfrak{P}_t$ cal.		Verbindungswärme Q cal.	$\frac{Q}{2.22782}$ Volt	Sekundäre Wärme $q_t = [C_t - Q]$ cal.		Peltierwärme bei 20° cal.		Erspart pro 1° cal. ist.	Temperatur, für welche $C_t = Q$ ist.	Abzuscheidende Metallmenge in g
				bei 0°	bei 20°			bei 0°	bei 20°	q_k	q_a			
$Zn SO_4$	2,62	2,55	—0,0035	119380	116190	106090	2,33	13290	10100	—10170	+20270	159	83,5°	65,0
$Cd SO_4$	2,33	2,25	—0,0038	106160	102520	89880	1,97	16280	12640	— 8770	+21410	182	89,5°	112,0
$Pb(NO_3)_2$	2,03	1,96	—0,0035	92495	89260	68070	1,49	24425	21190	— 2340	+23620	162	150,8°	207,0
$Cu SO_4$	1,57	1,49	—0,0038	71536	67890	55960	1,23	16570	11930	—10070	+22000	180	91,0°	63,7
$Cu (NO_3)_2$	1,56	1,49	—0,0035	71080	57890	52410	1,15	18670	15480	—10070	+25550	160	116,6°	63,7
$Ag_2 (NO_3)_2$	1,10	1,04	—0,0028	50120	47387	16780	0,37	33340	30607	+ 2350	+28257	137	243,3°	216,0

§ 6. Schlußbemerkung.

Für die elektromotorische Kraft einer galvanischen Kette sind zwei Gleichungen aufgestellt worden, die eine von HELMHOLTZ, welcher den thermodynamischen Weg einschlug, die andere von NERNST, der den osmotischen Druck zu Grunde legte. Den Zusammenhang beider Gleichungen hat OSTWALD[1]) erbracht, insofern er von der NERNSTschen Gleichung

$$\pi = \frac{0{,}0002}{n} \,.\, T \,.\, \log \frac{P_1}{P_2}$$

ausging, auf die Größen P_1 und P_2 die Gesetze des osmotischen Druckes anwendete und so rechnerisch zur HELMHOLTZschen Gleichung gelangte.

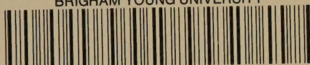
Demgemäß ist die osmotische Theorie des galvanischen Stromes, in deren Sinne der Abschnitt III dieses Buches abgefaßt ist, auch thermodynamisch begründet.

---

[1]) W. OSTWALD, Lehrbuch der allgemeinen Chemie 1893, II, 858.

Autorenregister.

Sachregister.


BRIGHAM YOUNG UNIVERSITY
3 1197 20977 6308